I.

Über Anlagerungen an Methylencampher

II.

Über optisch-aktive Derivate des Aminocamphers

Von

Hans Schmid

aus Thalwil (Kt. Zürich).

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1923.

I.

Über Anlagerungen an Methylencampher

II.

Über optisch-aktive Derivate des Aminocamphers

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Schmid

aus Thalwil (Kt. Zürich).

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1923.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, 13. Juni 1922.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. **H. Hassinger**
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-organischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. H. Rupe

für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit, sowie für die während der Ausführung stets gütig gewährten Ratschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Basel, Juni 1922.

I.

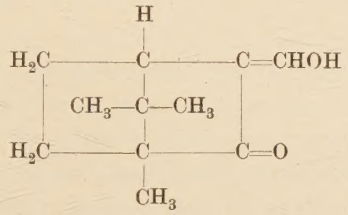
Über Anlagerungen an Methylencampher.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

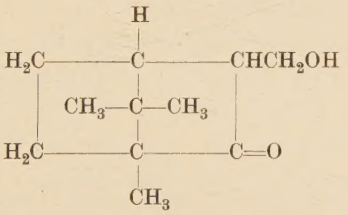
https://archive.org/details/IA41548816_0172

Theoretischer Teil.

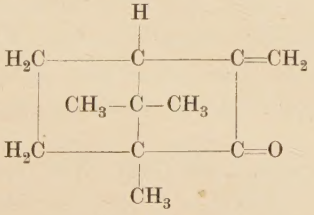
Durch katalytische Hydrierung ist es *Rupe* und *Takagi*[1]) gelungen, den zuerst von *Claisen, Bishop* und *Sinclair*[2]) dargestellten Oxymethylencampher



überzuführen in einen stark optisch aktiven primären Alkohol, das Camphylcarbinol,



welches mit 75% Schwefelsäure behandelt, leicht eine Wasserabspaltung ergibt, die dem Alkohol ganz besonders eigen ist, und wodurch man in guter Ausbeute zu Methylencampher[3])

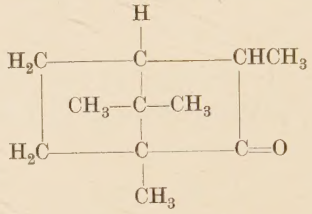


[1]) Helv. **1**, 452 (1918), *Takagi*, Diss. Basel 1918; Helv. **2**, 205 (1919).

[2]) Ann. **281**, 331 (1894).

[3]) Helv. **1**, 468 (1918), *Kussmaul*, Diss. Basel 1920.

gelangt, welcher infolge der grossen Reaktionsfähigkeit seiner Doppelbindung schon zu vielen interessanten Resultaten geführt hat[1]). Zur weiteren Charakteristik des Methylencamphers möchte ich es hier nicht unterlassen auch hinzuweisen auf seine grosse Neigung, sich an der Luft zu polymerisieren, unter Gelb- bis Hellbraunfärbung, und auf seine auffallend leichte katalytische Hydrierung zu Methylcampher[2])



Gestützt auf die grosse Additionsfähigkeit von Methylencampher war es deshalb nicht uninteressant, die Frage aufzuwerfen: wie verhält sich dieser Körper gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin resp. p-Br-Phenylhydrazin und Semicarbazid? — Bevor ich mich auf die Resultate dieser Untersuchungen näher einlasse, die den Hauptteil der vorliegenden Arbeit bilden, möchte ich nochmals zurückgreifen auf einige Punkte betr. Darstellung von Oxymethylencampher, Camphylcarbinol und Methylencampher.

Während mehr als zwei Dezennien ist Oxymethylencampher nach der bereits erwähnten Methode von *Claisen*, *Bishop* und *Sinclair*[3]) dargestellt worden, welches Verfahren von *M. Iselin*[4]) weiter ausgearbeitet wurde. *Seiberth*[5]) hat die Synthese wesentlich verbessert, nicht nur in Bezug auf Ausbeute, sondern auch, was besonders bei der Herstellung grösserer Mengen Oxymethylencampher sehr wertvoll ist, leichte Regeneration der zur Darstellung nötigen Materialien, wie Benzol, Campher und Amylalkohol. Indem er nicht wie *Claisen* zur Bildung von Natriumcampher, Natriummetall auf eine ätherische Campherlösung einwirken lässt, sondern Natriumamid auf eine Benzol-Campherlösung, wird die Nebenreaktion, die Entstehung von Borneol durch den im status nasc. sich bildenden Wasserstoff verhütet, und der oft in grosser Menge nicht in Reaktion getretene Campher kann

[1]) Helv. **1**, 452 (1918); Helv. **2**, 221 (1919); Helv. **3**, 515 (1920), *Kussmaul*, Diss. Basel 1920.

[2]) Helv. **1**, 452 (1918), *Akermann*, Diss. Basel 1919.

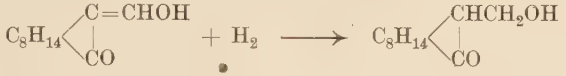
[3]) Ann. **281**, 331 (1894).

[4]) Ber. **49**, 25 (1916), *M. Iselin*, Diss. Basel 1916.

[5]) Helv. **3**, 54 (1920), *M. Seiberth*, Diss. Basel 1918.

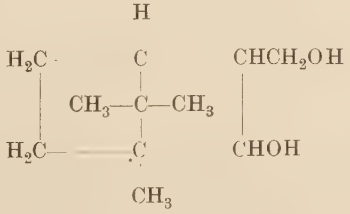
nach der neuen Darstellungsweise als solcher leicht wieder zurückgewonnen werden, was natürlich von grossem Vorteil ist. — Verschiedene Versuche sind angestellt worden, um die Ausbeute an Oxymethylencampher noch zu erhöhen, doch leider ohne Erfolg. Eine kleine Verbesserung der Arbeit von *Seiberth* konnte erzielt werden durch maschinelle Zerkleinerung des Natriumamids[1]), so dass der Verbrauch desselben auf die Hälfte reduziert werden kann, worüber im experimentellen Teil ausführlicher berichtet werden soll.

Die Reduktion von Oxymethylencampher zu Camphylcarbinol nach der allgemeinen Gleichung



lässt sich, wie *Takagi*[2]) gefunden hat, bei gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur einzig und allein im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von pyrophorem Nickel als Katalysator und unter kontinuierlichem Schütteln ausführen. — Andere Oxymethylenverbindungen wurden, wie *Kötz* und *Schaeffer*[3]) berichten, reduziert nach dem Verfahren von *Paal* und *Skita* mit Palladium oder Platin als Katalysatoren; doch ergaben sich dabei stets Methylketone. Der intermediär entstehende Ketoalkohol (I) spaltet sofort Wasser ab, unter Bildung von Methylenketon (II), welches gleich weiter reduziert wird zu Methylketon (III), wie es die folgenden Gleichungen leicht veranschaulichen:

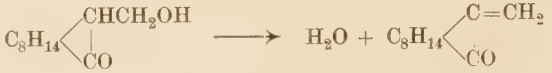
Diese Reduktionsmethode versagt vollständig bei Oxymethylencampher und die genannten Autoren suchen eine Erklärung in dem stark sauren Charakter dieser Verbindung und seiner geringen Additionsfähigkeit der Doppelbindung. — Stärker reduzierende Agentien wie Natrium und Alkohol vermögen den Oxymethylencampher überzuführen in einen zweiwertigen Alkohol, in das Camphylglykol,



[1]) *H. Burckhardt,* Diss. Basel 1921. [2]) Helv. **1**, 452 (1918).
[3]) Ber. **45**, 1952 (1902), J. prakt. Chemie **88**, 604 (1913).

welche Reduktion von den Farbwerken Höchst a. M., vormals *Meister, Lucius* und *Brüning*[1]) zuerst ausgeführt worden ist. — Auf Grund dieser Tatsachen ist einzig die Methode von *Takagi* in Betracht zu ziehen, um Camphylcarbinol auch in guter Ausbeute zu erhalten. Über das weitere verweise ich an dieser Stelle auf den experimentellen Teil.

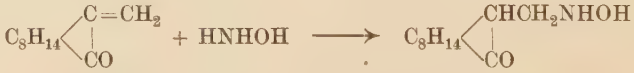
Die Wasserabspaltung des Camphylcarbinols zu Methylencampher geschieht nach folgender Gleichung



am leichtesten und in sehr guter Ausbeute nach den Angaben von *Kussmaul*[2]). Bereits habe ich auf die leichte Dehydratisierung dieses Ketoalkohols zum Methylenketon hingewiesen, die selbst schon während der Hydrierung unter der wasserabspaltenden Wirkung des Nickels vor sich geht. So erhielten *Takagi* und *Akermann* bei der Aufarbeitung des Camphylcarbinols stets 20—5% dieses Nebenkörpers. Durch die Wahl eines geeigneten Gewichtsverhältnisses zwischen Oxymethylencampher und Katalysator lässt sich, wie *Kussmaul*[3]) gezeigt hat und wie ich selbst auch bestätigen kann, die Bildung von Methylencampher während der Hydrierung verhüten. Merkwürdig ist die verhältnismässig grosse Beständigkeit des Carbinols gegenüber organischen Säuren, indem z. B. mit Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid keine Wasserabspaltung stattfindet, sondern Veresterung, was um so rätselhafter erscheint, wenn man einerseits das sehr empfindliche Camphylcarbinol in Betracht zieht und anderseits weiss, dass gerade in solchen Fällen Ameisensäure als sehr geeignetes wasserabspaltendes Mittel wirkt.

Derivate des Methylencamphers.

Die Vermutung, der Reaktionsverlauf von Methylencampher mit Hydroxylamin sollte in dem Sinne vor sich gehen, dass sich Hydroxylamin infolge der bekannten grossen Additionsfähigkeit von Methylencampher direkt an die Doppelbindung anlagern würde, hat sich bestätigt. Nur verlief der Prozess nicht, wie theoretisch abzuleiten war, nach der Gleichung



[1]) D. R. P. Nr. 123 909 (1901).

[2]) Helv. **1**, 468 (1918). *Kussmaul*, Diss. Basel 1920.

[3]) *Kussmaul*, Diss. Basel 1920.

sondern komplizierter, indem dabei nicht ein einfacher Körper, sondern ein bimolekulares Produkt entstand.

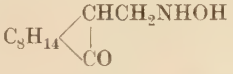
In erster Phase muss eine Anlagerung des Hydroxylamins an die doppelte Bindung des Methylencamphers nach obiger Gleichung erfolgt sein, wie denn überhaupt die Reaktion bei den Körpern von der Gruppierung

$$\begin{array}{c} -C=C= \\ \\ -CO \end{array}$$

ganz allgemein sein dürfte[1]) und wobei die Ketogruppe intakt bleibt, was besonders bei den Campherderivaten um so weniger auffällt, da dieselbe, wie viele Untersuchungen gezeigt haben, sehr träge oder gar nicht reagiert[2]).

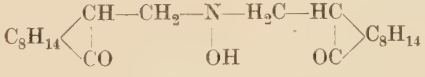
Das nicht fassbare, nur theoretisch anzunehmende monomolekulare Hydroxylaminderivat:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CHCH_2NHOH \\ | \\ CO \end{array}\right.$$



enthält noch ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom am Stickstoff, welches in zweiter Phase an ein neues Methylencamphermolekül addiert wird und wodurch man zu folgendem Körper gelangt:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH-CH_2-N-H_2C-HC \\ | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ CO \qquad\qquad OH \qquad\quad OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$



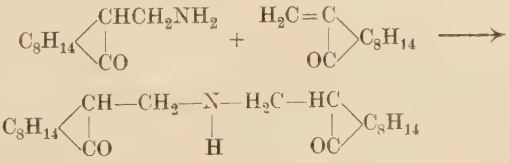
Di(Methylcampher)-hydroxylamin.

Aus diesem Reaktionsverlauf ergibt sich eine Analogie mit dem von *Kussmaul*[3]) aus Methylencampher und Ammoniak dargestellten Di(Methylcampher)-amin.

1. Phase $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C=CH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right. + NH_3 \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CHCH_2NH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right.$

2. Phase $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CHCH_2NH_2 \\ | \\ CO \end{array}\right. + \begin{array}{l} H_2C=C \\ | \\ OC \end{array}\Big\rangle C_8H_{14} \longrightarrow$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH-CH_2-N-H_2C-HC \\ | \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ CO \qquad\qquad H \qquad\quad OC \end{array}\right\rangle C_8H_{14}$$



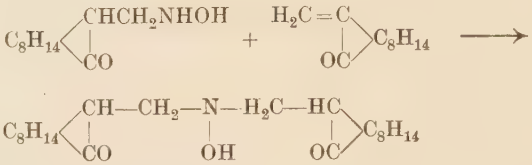
[1]) D. R. P. 97501 (1898), *Kussmaul*, Diss. Basel 1920, pg. 11 (Fussnote).

[2]) Versuche zum Nachweis der Campherketogruppe im Camphylcarbinol, *Akermann*, Diss. Basel 1919.

[3]) Helv. **3**, 520 (1920).

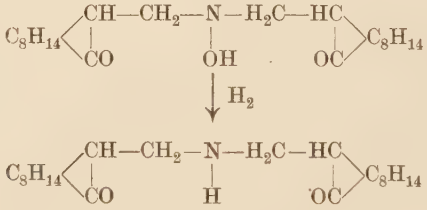
Oder auf Di(Methylcampher)-hydroxylamin übertragen:

1. Phase

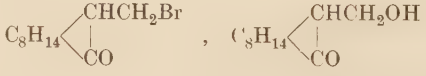
2. Phase 

Dass der Prozess in diesem Sinne stattgefunden hat, dass also gewissermassen das Stickstoffatom des Hydroxylamins mit zwei Campherkernen verknüpft wurde, dafür sprach eine vollständige Analyse mit der Bruttoformel $C_{22}H_{35}O_3N$, eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode und die Verbesserung der Ausbeute bei der Wahl des Verhältnisses von Methylencampher zu Hydroxylamin wie 2 : 1.

Einen schlagenden Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution des Di(Methylcampher)-hydroxylamins konnte erbracht werden durch Reduktion desselben, wodurch man natürlich zu dem bereits erwähnten Di(Methylcampher)-amin von *Kussmaul* gelangt[1]):



Diese sekundäre Base ist von *Kussmaul* nicht nur nach der bereits erwähnten Methode dargestellt worden, sondern auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Camphylbrommethan (I) und Camphylcarbinol (II)[2]).

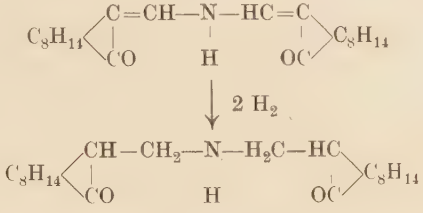


I. II.

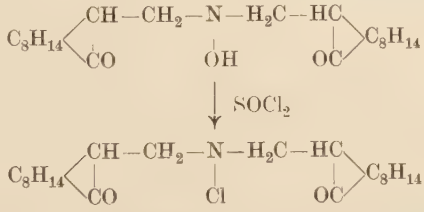
[1]) Helv. **3**, 520 (1920), *Kussmaul*, Diss. Basel 1920.

[2]) Helv. **3**, 518–520 (1920).

Zudem konnte er die Konstitution des Körpers beweisen durch das schon von *Claisen, Bishop* und *Sinclair* beschriebene Imid[1]), welches durch Reduktion mit Aluminiumamalgam[2]) in neutraler Lösung neben anderen Produkten hauptsächlich diese Base liefert.



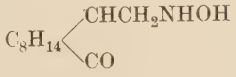
Mit Thionylchlorid reagiert Di(Methylcampher)-hydroxylamin sehr heftig unter Schwefeldioxyd und Salzsäureentwicklung. Wie aus dem Resultat der Analyse zu ersehen ist, muss ein Austausch der -OH-Gruppe gegen ein Cl-Atom stattgefunden haben,



so dass also nach obiger Konstitution das -Cl-Atom direkt an Stickstoff gebunden ist.

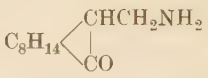
Bei der Darstellung von Di(Methylcampher)-hydroxylamin konnte durch geeignete Behandlung des Filtrates eine zähflüssige, dunkelbraune und stark basisch riechende Masse ausgeäthert werden, die mit Oxalsäure ein feinkristallinisches weisses Oxalat liefert. Leider war es nicht möglich, eine genaue Konstitutionsbestimmung auszuführen, da dieses Nebenprodukt trotz Variation der Versuchsbedingungen nur in äusserst geringer Menge erhältlich war.

Immerhin deutete eine Stickstoffbestimmung des gereinigten Oxalates mit dem verhältnismässig grossen Stickstoffgehalt auf eine monomolekulare Reaktion hin. Möglicherweise liegt hier das bei der Reaktion von Methylencampher und Hydroxylamin zuerst in Betracht gezogene einfache gesättigte Additionsprodukt vor,

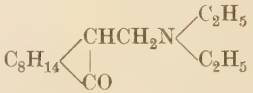


[1]) Ann. **281**, 356 (1894).
[2]) Helv. **3**, 530 (1920).

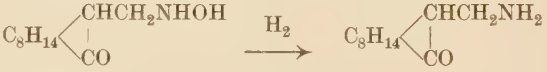
welches in Parallele zu setzen wäre mit dem schon längst gesuchten Methylcampheramin,



das, wie *Kussmaul*[1]) berichtet, vielleicht durch den Hoffmann'schen Abbau des entsprechenden Säureamids in geringer Menge erhalten worden ist, sonst aber nur in seinen Derivaten[2]) mit Sicherheit bekannt ist, wie z. B. Methylcampherdiäthylamin



Schade, dass das vermeintliche Methylcampherhydroxylamin nicht in grösserer Menge dargestellt werden konnte, ansonst man wohl auf diesem Wege am besten durch Reduktion



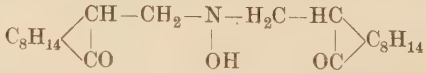
zu Methylcampheramin gelangt wäre.

Nachdem die Reduktion des Di(Methylcampher)-hydroxylamins einen eleganten Konstitutionsbeweis erbracht hatte, wurde der Körper dem Oxydationsmittel, Ferrichlorid, ausgesetzt, wobei sich ganz interessante, zum Teil unbekannte Spaltprodukte ergaben, die nicht alle, wie ich gleich vorausschicken möchte, aufgeklärt worden sind, denn die Beantwortung mancher dabei auftretenden Fragen hätte weit über den Rahmen dieser Arbeit gereicht. Immerhin erhielt man einen klaren Einblick in die verschiedenen Phasen des Oxydationsvorganges, was besonders das Auftreten von Oxymethylencampher erleichterte, d. h. die zugleich mit dem Oxydationsmittel sich bildende typische Enolreaktion.

Das gelinde Oxydationsmittel Ferrichorid wirkt, in einfacher Form geschrieben, wie bekannt folgendermassen als solches:

$$2\ FeCl_3 + HOH = 2\ FeCl_2 + 2\ HCl + O$$

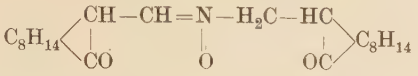
Lässt man dieses auf Di(Methylcampher)-hydroxylamin einwirken,



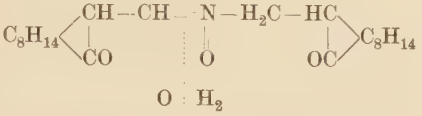
[1]) Helv. **3**, 515 (1920), *Kussmaul*, Diss. Basel 1920.

[2]) Helv. **3**, 532 (1920).

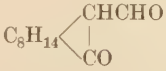
so wird in erster Phase das Wasserstoffatom der -OH-Gruppe mit einem benachbarten der $-CH_2$-Gruppe wegoxydiert und man erhält:



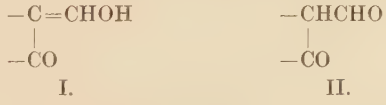
Gleichzeitig sprengt eine in zweiter Phase auftretende Hydrolyse[1]) die Doppelbindung



und man erhält (nach obiger Schreibweise will ich der Kürze halber von linker und rechter Spaltseite sprechen) als linkes Spaltprodukt die Aldehydform des Oxymethylencamphers,

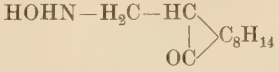


welche, wie *Claisen*, *Bishop* und *Sinclair*[2]) gefunden haben, ihre Existenzberechtigung hat trotz vielen Widersprüchen, indem in der Lösung des freien Oxymethylencamphers neben den Molekülen von der Hauptform (I) auch solche von der Nebenform (II) enthalten sind, welche



sich übrigens, wie festgestellt ist, auch umlagern kann,

Als rechtes Spaltprodukt verbleibt Methylcampherhydroxylamin,

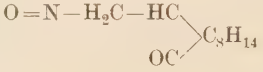


das, wie bereits erwähnt, wahrscheinlich als Nebenprodukt entstanden ist bei der Di(Methylcampher)-hydroxylaminbildung. Wie aus dem

[1]) Solche Hydrolysen sind bei derartigen Körpern stets zu erwarten; vgl. *Staudinger* und *Miescher* Helv. **2**, 554 (1919).

[2]) Ann. **281**, 326 (1894).

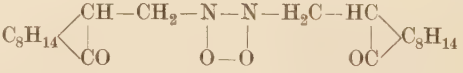
Analysenresultat und aus dem ganzen Verhalten des gewonnenen Oxydationsproduktes zu ersehen ist, kann der eben formulierte Körper nur als Zwischenstufe angesehen werden; er wird durch ein zweites Ferrichloridmolekül weiter oxydiert zu Nitrosomethylcampher,



das sich aber, wie Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, sofort polymerisiert haben muss. Leider zeigten dieselben sowohl nach der kryoskopischen, in verschiedenen Lösungsmitteln, als auch nach der ebullioskopischen Methode, nie übereinstimmende Werte, so dass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob es sich um ein bi- oder höhermolekulares Produkt handelt.

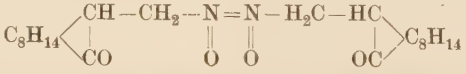
Sehr wahrscheinlich wird aber eher das erstere der Fall sein und wäre dann der Bau der Moleküls mit dreiwertigem Stickstoff folgendermassen zu denken[1]):

a)



oder mit fünfwertigem Stickstoff, ohne Ringbildung:

b)



Wie die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben haben, ist auch ein vierfach molekulares Produkt in den Bereich der Möglichkeit zu ziehen, also ein Polymerisationsprodukt der beiden a) oder b).

Leider konnte kein Beweis erbracht werden, wie die einzelnen Moleküle zu einem polymeren Ganzen miteinander verknüpft sind; ein an und für sich schon oft schwieriges Problem, das zu lösen auch für die vorliegende Arbeit zu weit geführt hätte.

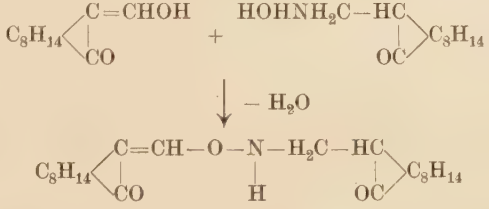
Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen lassen immerhin erkennen, dass das erhaltene Oxydationsprodukt der rechten Spaltseite in folgender Form vorliegt:

Was nun die linke Spaltseite anbetrifft, so erschien es zuerst merkwürdig, dass Oxymethylencampher nur in ganz minimer Ausbeute isoliert werden konnte, was lange Zeit ein „Stein des Anstosses" war

[1]) Ber. **30**, 1971 (1897); Ann. **323**, 277 (1902).

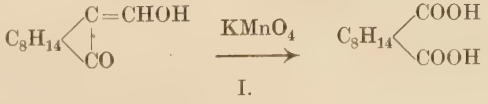
für die Beweisführung des Polymerisationsproduktes, denn dieses entstand in einer Gewichtsmenge, die ungefähr der Hälfte des angewandten Di(Methylcampher)-hydroxylamins entsprach. Die Schlussfolgerung dieser Tatsache war: der Oxydationsvorgang hat nicht in dem vorher erwähnten Sinne verlaufen können; die Bildung von Oxymethylencampher kann nur als Nebenreaktion gedacht werden. — Allein für diese Auffassung konnte keine geeignete Erklärung des Prozesses gefunden werden.

Eine zweite, dieser gegenüberstehende Hypothese zog die Möglichkeit in Betracht, dass die Oxydation nach der zuerst erwähnten Art und Weise vor sich gegangen ist, dass aber das vorliegende Oxydationsprodukt kein polymeres ist, sondern dass unter Wasseraustritt eine Kondensation des gebildeten Oxymethylencamphers mit Methylcampherhydroxylamin, das bis jetzt nur als intermediär entstanden gedacht worden ist, stattgefunden hat

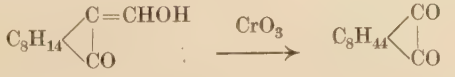


Allein ein blosser Vergleich der gefundenen Analysenwerte mit den berechneten liess schon auf die Resultatlosigkeit dieser Annahme schliessen.

Es blieb deshalb einzig noch die Frage offen: „Kann Oxymethylencampher unter dem Einfluss des gelinde wirkenden Oxydationsmittels Ferrichlorid weitgehend verändert werden?" — In der klassischen Arbeit von *Claisen*, *Bishop* und *Sinclair*[1]) ist darüber nichts berichtet; immerhin ist dort erwähnt, dass Oxymethylencampher mit Kaliumpermanganat Camphersäure (I) liefert und mit Chromsäure das Campherchinon (II); in beiden Fällen wird also hier das Kohlenstoffatom der Seitenkette wegoxydiert.



I.

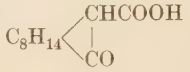


II.

[1]) Ann. **281**, 345 (1894).

Eine Oxydation durch Ferrichlorid erschien deshalb nicht undenkbar und in der Tat ergab auch ein Versuch unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen in ziemlich guter Ausbeute einen noch unbekannten, schön weiss kristallisierenden Körper von phenylessigesterartigem Geruch.

Dass das Produkt nicht zu der erwähnten Camphersäure oxydiert werden konnte, beweist schon seine Unlöslichkeit in Alkali; Campher-carbonsäure



ist an und für sich schon ausgeschlossen, da dieselbe aus Oxymethylencampher nur indirekt erhalten werden kann, was ja, wie *Claisen*, *Bishop* und *Sinclair*[1]) berichten, auch ein Grund war, der gegen das Vorhandensein einer eigentlichen Aldehydgruppe — COH — sprach. Da in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, so lag die Vermutung nahe, dass durch den Einfluss der im Ferrichlorid vorhandenen Salzsäure eine Esterbildung mit Camphersäure eingetreten wäre; allein in der Literatur konnte kein Ester gefunden werden, der mit dem erhaltenen Körper sich als identisch erwiesen hätte. — Die Bildung von Campherchinon ist ebenfalls gänzlich ausgeschlossen, da dasselbe bekannt ist durch seine langen, goldgelben Nadeln.

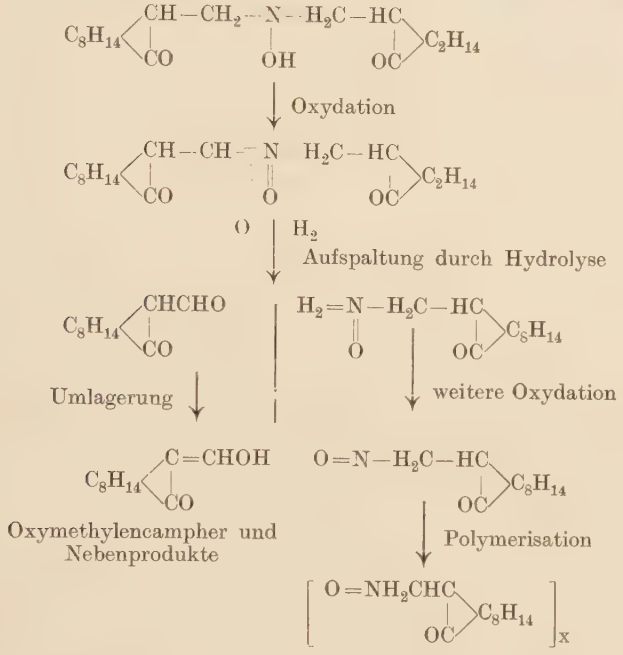
Eine Aufklärung über die Konstitution dieser Verbindung habe ich unterlassen, weil es nicht hieher gehört, näher auf die Produkte einzugehen, die durch den Einfluss von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher entstehen können, wenn es auch erfreulich gewesen ist, damit eine Erklärung gefunden zu haben, warum Oxymethylencampher nur in kleinen Mengen isoliert werden konnte und somit auch keine Bedenken mehr da sein konnten für die Richtigkeit dessen, dass der Vorgang der Oxydation des Di(Methylcampher)-hydroxylamins in erwähntem Sinne stattgefunden hat.

Anlehnend an die Arbeit von *Claisen*, *Bishop* und *Sinclair*[2]) wird eine eingehendere Untersuchung über die Einwirkung von Ferrichlorid auf Oxymethylencampher vielleicht noch manches Resultat ergeben können; denn es ist nicht ausgeschlossen, dass, da in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, auch eine Ätherifikation des Oxymethylen-

[1]) Ann. **281**, 320 (1894).
[2]) Ann. **281**, 314 (1894).

camphers stattgefunden hat[1]) unter dem Einfluss der bei der Oxydation mit Ferrichlorid entstehenden Salzsäure. Möglicherweise werden sich auch die wasserlöslichen chlorhaltigen Eisensalze[2]) des Oxymethylencamphers bilden, wie z. B. FeR_2Cl und $FeRCl_2$, wobei R = Rest des Oxymethylencamphers $C_{11}H_{15}O_2$ bedeutet.

Der Oxydationsvorgang des Di(Methylcampher)-hydroxylamins wäre demnach schematisch folgendermassen zusammenzufassen:



Was nun die Additionsverbindungen von Methylencampher mit Phenylhydrazin resp. p-Br-Phenylhydrazin und Semicarbazid anbelangt, so verliefen die Reaktionen wider Erwarten so schlecht und in so geringer Ausbeute, trotz mehrerer Variationen der Versuchsbedingungen, dass zu viel Material hätte geopfert werden müssen, um nur genügend reine Analysensubstanz zu erhalten. Auf Grund dessen konnte natürlich keine eingehende Konstitutionsbestimmung ausgeführt werden; ich musste mich begnügen mit Mikroanalysen, deren Resultate mir zudem nicht ganz einwandfrei erscheinen. So kann leider über die Konstitution des aus Methylencampher und

[1]) Ann. **281**, 383 (1894).
[2]) Ann. **281**, 344 (1894).

p-Bromphenylhydrazin erhaltenen Körpers gar nichts gesagt werden, währenddem das Produkt, entstanden aus Methylencampher und Semicarbazid, auf einen dem Di(Methylcampher)-hydroxylamin analogen Reaktionsverlauf schliessen lässt.

In Anbetracht der grossen Additionsfähigkeit von Methylencampher sind diese Tatsachen wirklich unerklärlich, wie es denn auch höchst merkwürdig erscheint, dass Jod sich weder in Chloroform, noch in Alkohol an die Doppelbindung anlagern will, währenddem Brom sehr leicht ein gut ausgebildetes Dibromid[1]) liefert.

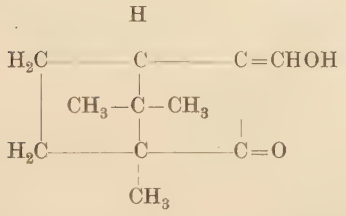
Auch hier könnte man mit *C. Liebermann* sagen, dass die spröde Natur zur Verteidigung ihrer Geheimnisse immer mächtigere Hindernisse aufwirft[2]).

[1]) Helv. **1**, 467 (1918).
[2]) Gedächtnisrede auf V. Meyer. Ber. **30**, 2157 (1897).

Experimenteller Teil.

1. Kapitel: Ausgangsprodukte.

A. Oxymethylencampher.



Oxymethylencampher wurde früher dargestellt nach der Methode von *Bishop, Claisen* und *Sinclair*[1]), welches Verfahren von *Iselin*[2]) weiter ausgearbeitet wurde. — *Seiberth*[3]) hat die Synthese vorteilhaft verbessert, indem er nicht, wie bisher, zur Bildung von Natriumcampher Natriummetall verwendet, sondern Natriumamid, wodurch die Nebenreaktion, die Bildung von Borneol, ausgeschlossen ist, indem das substituierte Wasserstoffatom sich mit dem Amidradikal zu Ammoniakgas verbindet. Der gebildete Natriumcampher wird dann versetzt mit Amylformiat. Die Vorteile sind, wie bereits *Seiberth* in seiner Arbeit erwähnt: bessere Ausbeute an Oxymethylencampher und — da er nicht wie *Claisen* in Äther als Lösungsmittel arbeitet, sondern in Benzol — weniger verlustreiche Regeneration dieses Lösungsmittels. Zudem vollständige Wiedergewinnung des unverbrauchten Camphers, da eine Reduktion zu Borneol nicht stattgefunden hat. Die Regeneration des Camphers ist nach der von *Ernst Iselin*[4]) beschriebenen Apparatur sehr zu empfehlen.

[1]) Ann. **281**, 331 (1894); Ber. **22**, 533 (1889).
[2]) Ber. **49**, 25 (1916); M. *Iselin*, Diss. Basel 1916.
[3]) *M. Seiberth*, Diss. Basel 1918, pg. 23.
[4]) *E. Iselin*, demnächst erscheinende Diss.

Der grosse Überschuss von Natriumamid, welcher *Seiberth* zur Bildung von Natriumcampher angibt (er nimmt auf 100 gr Campher 80 gr Natriumamid, währenddem die Theorie nur 21 gr verlangt), kann leicht bedeutend reduziert werden, wenn das Natriumamid nicht von Hand pulverisiert, sondern in einer kleinen Kugelmühle, mit einer Walze und vier Kugeln, zu einem Brei vermahlen wird. Auf diese Weise genügen 40—45 gr Natriumamid auf 100 gr Campher vollständig, ohne dass die Ausbeute darunter zu leiden hat. Man bringt das von Hand in einem Mörser möglichst fein zerschlagene Natriumamid in die Kugelmühle (denn grössere Stücke sind schwer zu mahlen) und gibt auf 40—45 gr desselben ca. 100 cm^3 Benzol. Hierauf verschliesst man die Kugelmühle mit einem gut sitzenden ledergedichteten Eisendeckel und setzt dieselbe, mit einem Motor verbunden, in nicht zu rasche Drehung. Nach 5—6 Stunden (am besten über Nacht laufen lassen) bildet das Natriumamid mit dem Benzol einen leichtflüssigen Brei, der nach Herausnahme der Walze und Kugeln leicht durch einen grossen Trichter in den Kolben gegossen werden kann. Man spült mit möglichst wenig Benzol nach und gibt dann die Campherlösung dazu.

Infolge des fein verteilten Natriumamids tritt rasch eine heftige Reaktion ein und ist deshalb auch die Zeit des nachträglichen Erwärmens auf dem Wasserbade mit 5 Stunden völlig genügend.

Da nur noch Spuren von Natriumamid vorhanden sind, so kann die noch warme Natriumcampherlösung ohne besondere Sorgfalt in die Enghalsflasche gegossen werden, und die Umsetzung zu Natriumoxymethylencampher mit Amylformiat geschieht noch am selben Tage.

Schon *Claisen*[1]) machte auf die Reaktion von Oxymethylencampher mit Ammoniak zu Amidomethylencampher und weitere Umsetzung[2]) zu Di(Methylencampher)-imid aufmerksam. Dass diese Reaktion auch bei der Oxymethylencamphersynthese eintritt, hat *Kussmaul*[3]) in seiner Arbeit bewiesen, indem er den bis zu 25% betragenden Rückstand bei der Oxymethylencampherdestillation untersuchte und das Di(Methylencampher)-imid darin erkannte. Dieser Körper entsteht nach *Claisen* aus dem leicht sich bildenden Amidomethylencampher nach folgenden Gleichungen:

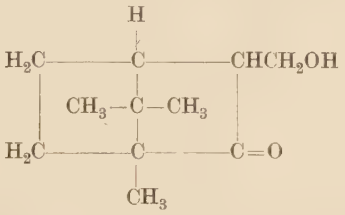
$$(C_{11}H_{15}O)NH_2 + HCl + H_2O = (C_{11}H_{15}O)OH + NH_4Cl$$
$$(C_{11}H_{15}O)OH + (C_{11}H_{15}O)NH_2 = (C_{11}H_{15}O)_2NH + H_2O$$

[1]) Ann. **281**, 355 (1894).
[2]) Ann. **281**, 356 (1894).
[3]) *Kussmaul*, Diss. Basel 1920, pg. 20.

Damit ist auch Ammoniak als schädlich zu betrachten und es war deshalb zu untersuchen, ob dasselbe nicht durch einen länger andauernden Wasserstoffstrom verjagt werden kann. Die Enghalsflasche, in welche die noch warme Natriumcampherlösung gegossen wurde, versah man mit einem doppeldurchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Öffnung wurde eine Kapillare gebracht, die mit einem langen Chlorcalciumrohr, einer gutwirkenden Schwefelsäure- und einer Kaliumpermanganatwaschflasche mit einem Wasserstoffkipp in Verbindung stand. Die andere Öffnung wurde direkt mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Nach längerem Durchleiten, ca. 4 Stunden, deutete der Geruch noch immer auf ziemlich viel Ammoniak, so dass anzunehmen war, dass die letzten Spuren wohl schwierig wegzutreiben sind und leider war auch die Ausbeute an Oxymethylencampher wider Erwarten nicht besser.

Der Gedanke, Ammoniak könnte auch verseifend auf Amylformiat einwirken, ist, da in absolut wasserfreier Lösung gearbeitet wird, wohl nicht in Betracht zu ziehen.

B. Camphylcarbinol.



Dieser Ketoalkohol ist zuerst von *Rupe* und *Takagi*[1]) dargestellt worden mit dem Zweck, zu einem primär-optisch-aktiven Alkohol zu gelangen. Theoretisch gab *A. Akermann*[2]) in interessanter Weise Aufschluss über den Mechanismus der Hydrierung des Oxymethylencamphers mit Wasserstoff und Nickel. Mein Carbinol stellte ich dar nach der bereits erwähnten und gut ausgearbeiteten Angabe von *Takagi*, und unter Berücksichtigung der Arbeiten von *Akermann* und *Kussmaul*[3]). — An Hand von graphischen Darstellungen gibt hauptsächlich *Akermann* ein schönes Bild über den Verlauf der Hydrierung des Oxymethylencamphers zu Camphylcarbinol. Man ersieht daraus, wie steil die Kurve zuerst ansteigt, d. h. wie begierig vorerst Wasser-

[1]) Helv. **1**, 452 (1918), *Takagi*, Diss. Basel 1918.
[2]) Helv. **2**, 205 (1919).
[3]) *W. Kussmaul*, Diss. Basel 1920, p. 20.

stoff aufgenommen wird. Plötzlich tritt ein Knickpunkt ein und von da verläuft die Kurve, ganz schwach ansteigend, fast eben, d. h. der Wasserstoff wird nur noch in geringer Menge aufgenommen. Es ist somit der annähernde Verlauf der Hydrierungskurve, befreit von den Nebenreaktionen, eine Hyperbel mit rechtwinkligen Asymptoten. Die Schlussfolgerung von *Akermann* ist: Der Katalysator verliert während der Hydrierung in erheblichem Masse seine katalytische Wirkung[1]).

Zur Erkennung der Gründe der Abnahme der katalytischen Wirkung hat nun *Willstätter*[2]) in seiner interessanten Arbeit: „Über die Abhängigkeit der katalytischen Hydrierung von der Gegenwart des Sauerstoffs", eine Abhandlung veröffentlicht, die auch für unseren Fall Wertvolles bietet und deshalb übertragbar ist. — Danach kann der „ermüdete" Katalysator wieder aktiviert werden durch Zutritt von Luft oder Sauerstoff; eine Operation, die bis dahin direkt als schädlich erachtet wurde.

Leider erschien diese Arbeit von *Willstätter* für mich zu spät, ich konnte sie deshalb nur bei einem meinen letzten Versuchen verwerten. Tatsächlich konnte eine pro Zeiteinheit raschere Hydrierung erkannt werden, die aber nur ganz kurze Zeit, ca. 15 Minuten, anhielt. Zur genaueren Untersuchung müssten natürlich mehrere Parallelversuche ausgeführt werden, mit wohl auch unter verschiedenen Bedingungen dargestelltem pyrophorem Nickel. Da die Hydrierung des Oxymethylencamphers praktisch auch beendet ist, sobald der Knickpunkt merklich überschritten ist, d. h. wenn ca. 80—90% des theoretisch erforderlichen Wasserstoffs aufgenommen worden sind, so wird die Übertragung der Arbeit von *Willstätter* nicht angewendet werden müssen, wenn es sich darum handelt, Carbinol als Ausgangsmaterial zu erhalten.

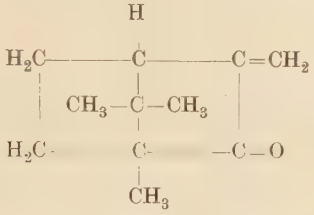
Der Grund, dass Oxymethylencampher praktisch mit 80—90% des theoretisch erforderlichen Wasserstoffs beendet ist, hat wiederum *Akermann* eingehend in seiner Arbeit erklärt und experimentell bewiesen.

Will man also den Katalysator wieder aktivieren, so nimmt man die Hydrierungsflasche von der Schüttelmaschine und leitet ca. 10 Minuten, unter stetem Schütteln von Hand, einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, indem man die Flasche mit einer Saugpumpe (Wasser-

[1]) Helv. **2**, 210 (1919).
[2]) Ber. **54**, 113 (1921).

strahlpumpe) verbindet. Bevor weiter hydriert wird, muss die Luft gleich der Kohlensäureverdrängung zu Anfang[1]) durch reinen Wasserstoff ersetzt werden.

C. Methylencampher.



Methylencampher wird erhalten aus Camphylcarbinol durch Wasserabspaltung.

Akermann[2]) führt die Wasserabspaltung mit methyl-alkoholischem Kali aus, indem er das Carbinol damit 3—4 Stunden am Rückflusskühler kocht. Seine Ausbeute beträgt 90%.

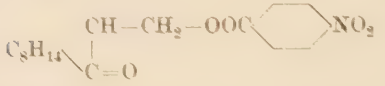
Einfacher und besser ist Methylencampher nach der Angabe von *Kussmaul*[3]) zu erhalten. — Gleiche Gewichtsmengen Carbinol und 75% Schwefelsäure (spez. Gew. 1,675) werden in einem Rundkölbchen mit Steigrohr zusammengebracht. Das Carbinol löst sich mit gelber Farbe. Man erwärmt auf dem Wasserbade, wobei sich die Flüssigkeit bräunt, trübe wird und sich in zwei Schichten trennt. Unter öfterm Umschütteln wird noch gut eine Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und versetzt mit Eiswasser. Methylencampher fällt in bräunlichweissen Flocken aus, die sich durch Zugabe von Äther leicht lösen. Nach zweimaligem Ausäthern wird die Ätherlösung selbst noch mit Sodalösung geschüttelt, dann getrennt und der Ätherauszug über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Man destilliert den Äther in einem Kölbchen mit möglichst hohem Ansatzrohr sorgfältig ab. Der Rückstand wird in einem sog. Wurstkolben im Vacuum destilliert. Methylencampher geht wasserklar über bei 86—87° C und 10,5 mm und erstarrt bald zu einem wachsartigen, weissen Produkt. Smp. 43,5—45°. Ausbeute 96%.

Der Geruch ist campherartig, aber weniger angenehm. In allen Solventien sehr leicht löslich.

[1]) *Takagi*, Diss. Basel 1918, p. 23.
[2]) Helv. **I**, 468 (1918).
[3]) *Kussmaul*, Diss. Basel 1920, p. 25.

2. Kapitel: Derivate des Camphylcarbinols.

p-Nitro-benzoyl-camphylcarbinol

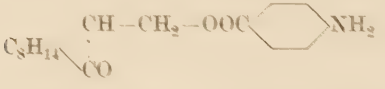


18,2 gr Camphylcarbinol werden in einem Rundkölbchen in 12 gr (1½ Mol.) Pyridin gelöst. Dazu trägt man langsam in kleinen Portionen 18,5 gr feingepulvertes p-Nitrobenzoylchlorid ein. Die Masse erwärmt sich stark und wird bei Zugabe der letzten Portionen p-Nitrobenzoylchlorids fest. Ist alles eingetragen, so erwärmt man noch 2—3 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss und Chlorcalciumrohr, in welcher Zeit vollständige Lösung eintritt. Das Reaktionsgemisch wird nun in viel Wasser gegossen, wobei sich ein gelblich-weisses Produkt ausscheidet. Man nutscht ab und wäscht mehrmals mit Wasser. Ausbeute 31,1 gr (94% der Theorie). Aus Alkohol umkristallisiert, bildet der Körper kleine, farblose und glänzende Blättchen. Smp. 129—130°.

0,2246 gr Subst. gaben 8,2 cm³ N_2 (23°,743 mm)

$C_{18}H_{21}O_5N$ Ber. N 4,23%
Gef. „ 3,99% „

p-Amido-benzoyl-camphylcarbinol[1])



Dieser Körper wurde erhalten durch Reduktion des Nitroesters, mit Eisenpulver und 50%ige Essigsäure.

In einem Rundkölbchen werden 15—20 gr Eisenfeilspäne oder Eisenpulver mit wenig 50%ige Essigsäure zu einem Brei angerührt. Sobald eine deutliche Wasserstoffentwicklung auftritt, werden portionsweise 11 gr Nitroester eingetragen. Es tritt stärkere Erwärmung ein und der Körper verschwindet. Sollte bei weiterem Eintragen die Masse zu dick werden, so gibt man nach und nach noch 50%ige Essigsäure hinzu. Auf obiges Mengenverhältnis sind am Schlusse etwa 35—40 cm³ 50%ige Essigsäure verbraucht worden. Ist aller Nitroester eingetragen, so erwärmt man noch ca. 2—2½ Stunden auf dem Wasser-

[1]) Diese Verbindung erwies sich pharmakologisch von Interesse.

bad unter Rückfluss und öfterm Schütteln. Das Reaktionsgemisch giesst man nun in ein grosses Becherglas und verdünnt mit der 2—3fachen Volumenmenge Wasser. Hierauf neutralisiert man vorsichtig mit kalt gesättigter Sodalösung. Ausfällen von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$. Lauge ist nicht zu empfehlen, da evtl. Spaltung des Reduktionsproduktes eintreten könnte. Man nutscht ab. Das Filtrat erwies sich wenigstens bei Anwendung solch kleiner Mengen Nitroesters als wertlos und braucht deshalb nicht ausgeäthert zu werden. Der Rückstand wird auf der Nutsche gut abgepresst und auf derselben oder auf Tonteller eintrocknen gelassen. Hierauf ausäthern mit Soxhletsapparat. Die Ätherlösung wird nun filtriert und der überschüssige Äther zum grössten Teil abdestilliert. Durch weiteres langsames Abdunstenlassen des Äthers entstehen kleine Kristallbüschelchen, welche aber noch ziemlich unrein sind. Die Ausbeute leidet dadurch sehr und es ist deshalb zweckmässig, den Äther soweit abzudestillieren, bis das Produkt aus dem Lösungsmittel als klebriger, honigähnlicher Körper erscheint. Man streicht die Masse auf Tontellerstücke und bringt sie in einen Ätherexsikkator. Nach kurzer Zeit wird die Schmiere von Ton aufgenommen und als farblose Kruste bleibt der Körper ohne weitern Verlust auf den Tontellerstücken zurück. Ausbeute 7,5 gr (75% der Theorie). — Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und schon in der Kälte in Chloroform; unlöslich in Ligroin.

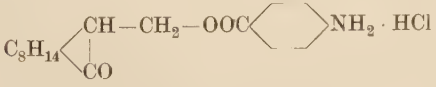
Um eine analysenreine Substanz zu erhalten, löst man den Körper bei Zimmertemperatur in wenig Chloroform, filtriert, und setzt soviel Ligroin dazu, bis eben eine ganz schwache Trübung auftritt. Auf diese Weise kristallisiert p-Amido-benzoylcamphylcarbinol (kurzweg Amidoester) in kleinen, farblosen und glänzenden Prismen aus. Smp. 126,5 bis 127,5° bei sehr langsamem Erwärmen.

0,1221 gr Subst. gaben 5,4 cm^3 N_2 (26°, 742 mm)

$C_{18}H_{23}O_3N$ Ber. N 4,65%

Gef. „ 4,71%.

p-Amido-benzoyl-camphylcarbinol-chlorhydrat



Man löst den Amidoester in der Wärme in reiner 10%iger Salzsäure und filtriert durch einen Heisswassertrichter. Beim Abkühlen scheidet sich das Chlorhydrat in kleinen silberglänzenden Blättchen

aus. Man nutscht gut ab und bringt den Körper auf einem Uhrglas in den Vacuumexsikkator über Chlorcalcium und Ätzkali zum Trocknen und zur Entfernung noch anhaftender überschüssiger Salzsäure. Getrocknet sehen die noch schwach glänzenden Blättchen etwas gelblich aus. Ausbeute quantitativ. Smp.: bei 80—82° sintert das salzsaure Salz zusammen und beginnt an der Wandung zu schmelzen. In diesem undurchsichtigen, halbgeschmolzenen Zustande bleibt es bis 120—121°. Von hier an ist es durchsetzt von vielen kleinen Bläschen, um bei 127—129° klar und dickflüssig zu schmelzen. Erwärmt man noch weiter und rascher über den Smp., so wird das Chlorhydrat etwas dünnflüssig, um dann genau bei 156—157° wieder fest zu werden. Bis 240° schmolz es nicht mehr, wurde stark gelbrot unter gleichzeitiger schwach kristallinischer Sublimation.

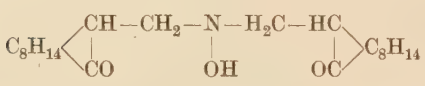
0,2208 gr Subst. gaben 0,0955 gr AgCl

$C_{18}H_{24}O_3NCl$ Ber. Cl 10,51%

Gef. „ 10,69%.

3. Kapitel: Derivate des Methylencamphers.

Di(Methylcampher)-hydroxylamin



Wie im theoretischen Teil[1]) eingehender mitgeteilt wurde, verlief die Reaktion des durch seine grosse Additionsfähigkeit bekannten Methylencamphers mit Hydroxylamin zu dem bimolekularen Körper: Di(Methylcampher)-hydroxylamin, in zwei Phasen.

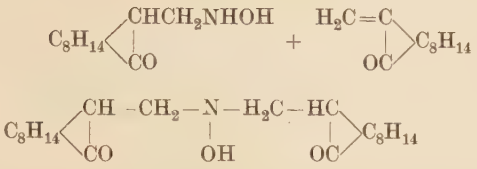
Zuerst findet eine Anlagerung des Hydroxylamins an die doppelte Bindung des Methylencamphers nach folgender Gleichung statt:

Dieses nicht fassbare, nur theoretisch anzunehmende Hydroxylaminderivat besitzt noch ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom am Stickstoff, welches sogleich an ein neues Methylencamphermolekül

[1]) p. 10—12.

addiert wird und wodurch man zu Di(Methylcampher)-hydroxylamin gelangt.

2. Phase



8,2 gr Methylencampher werden in einem Rundkolben in möglichst wenig Alkohol gelöst. Dazu gibt man folgende Lösung: 1,8 gr salzsaures Hydroxylamin (entsprechend Verhältnis Methylencampher: Hydroxylamin wie 2 : 1) werden in möglichst wenig Wasser gelöst; macht hierauf mit Natronlauge alkalisch, bis rotes Lackmus gebläut wird. Ist diese Lösung der alkoholischen Methylencampherlösung beigegeben worden, so setzt man noch soviel Alkohol hinzu, bis eine vollständige klare und schichtenlose Flüssigkeit entstanden ist. Schon nach ca. einer Stunde beginnen sich Kristalle von Di(Methylcampher)-hydroxylamin auszuscheiden und nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit von solchen stark durchsetzt. Man nutscht und presst gut ab und bewahrt das Filtrat in einem Becherglas auf. Hernach wäscht man mehrmals mit Wasser, um evtl. ausgeschiedenes, von der Neutralisation herrührendes Kochsalz zu lösen. Der Körper ist bereits schön kristallinisch und kann zur Weiterverarbeitung ohne weiteres benützt werden. — Das Filtrat versetzt man langsam mit Wasser, es trübt sich und durch allmählich weiteren Zusatz desselben können die letzten Reste Di(Methylcampher)-hydroxylamin erhalten werden. Das Produkt ist weniger rein, stark gelb gefärbt, aber durch einmaliges umkristallisieren aus Alkohol und langsamem Fällen mit Wasser wird es genügend rein zu einer Weiterverarbeitung. — Ausbeute 8,3 gr (92% d. Theorie).

Um ein analysenreines Produkt zu erhalten, löst man den Körper in der Wärme in Alkohol und filtriert. Nach dem Erkalten setzt man langsam und unter Rühren soviel Wasser zu, bis eben eine schwache Trübung entsteht. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose, glänzende, längliche Blättchen aus, welche bei 104° zusammensintern und bei 109,5°—110,5° schmelzen.

0,1775 gr Subst. gaben 0,4750 gr CO_2 und 0,1573 gr H_2O
0,2270 gr Subst. gaben 7,6 cm^3 N_2 (16°, 729 mm)

$C_{22}H_{35}O_3N$	Ber. C 73,13%	H 9,69%	N 3,87%
	Gef. „ 73,01%	„ 9,92%	„ 3,81%.

Die Molekulargewichtsbestimmung des Di(Methylcampher)-hydroxylamins wurde in Benzol ausgeführt und ergab:

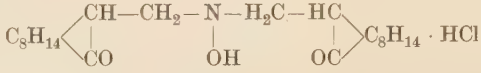
0,3303 gr Subst. in 12,0 cm³ C_6H_6 Gefrierpunktserniedrigung 0,38°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{0{,}3303 \times 4900}{(12 \times 0{,}88368) \times 0{,}38} = 401$$

$C_{22}H_{35}O_3N$ Ber. Mol. Gew. 361

Gef. „ „ 401

Das Chlorhydrat:



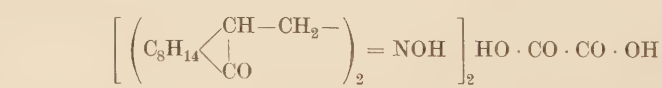
bildet weisse, mikroskopisch kleine Blättchen von schwach bitterm Geschmack. Smp. 181—181,5°. Man erhält es leicht, indem man Di(Methylcampher)-hydroxylamin in absolutem Äther löst und trockenes Salzsäuregas einleitet. Es scheidet sich sofort ein schneeweisser Brei aus. Man nutscht ab, trocknet über Chlorcalcium und verdunstet die überschüssige Salzsäure über Ätzkali im Vacuumexsikkator. Man erhält so das salzsaure Salz rein weiss, pulverig hart, vom Smp. 180—181°. Einfacher lässt sich das Chlorhydrat darstellen, indem man die Base in der Wärme mit reiner 10%iger Salzsäure behandelt. Sie löst sich einen Augenblick, um dann schon in der Siedehitze momentan in bereits erwähnten mikroskopisch kleinen Blättchen auszufallen. Kocht man das Chlorhydrat in heissem Wasser, so wird blaues Lackmuspapier schwach gerötet.

0,2035 gr Subst. gaben 0,0753 gr AgCl

$C_{22}H_{36}O_3$ N Cl Ber. Cl 8,81%

Gef. „ 8,62%

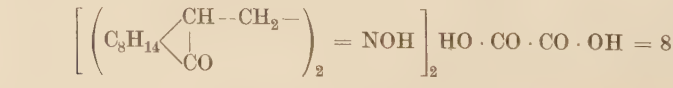
Das Oxalat:



1,8 gr Di(Methylcampher)-hydroxylamin werden in möglichst wenig Alkohol gelöst. Dazu gibt man eine alkoholisch-kaltgesättigte reine Lösung von 0,6 gr Oxalsäure. Nach kurzer Zeit fällt das Oxalat in weissen, mikroskopisch kleinen, glänzenden Blättchen aus, vom Smp. 169—169,5°. Ausbeute quantitativ.

0,1570 gr Subst. gaben 5,3 cm³ N_2 (18°, 737 mm)

Berechnet für das neutrale Oxalat:



Ber. N 3,45 % Gef. N 3,72 %

Nebenprodukt bei der Darstellung des Di(Methylcampher)-hydroxylamins.

Bei der gleich zu erwähnenden Behandlung des Filtrates, aus welchem Di(Methylcampher)-hydroxylamin gewonnen wurde, konnte eine zähflüssige, stark basisch riechende Masse isoliert werden, in allerdings ganz minimaler Ausbeute, so dass eine eingehendere Konstitutionsbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Mit Oxalsäure liefert das Produkt ein fein kristallinisches weisses Oxalat, dessen Stickstoffgehalt im Vergleich zu Di(Methylcampher)-hydroxylamin ein verhältnismässig hoher ist. Gestützt darauf erscheint hier ein monomolekularer Körper vorzuliegen, möglicherweise eine Nebenreaktion des Methylencamphers mit Hydroxylamin zu Methylcampherhydroxylamin:

Über das Nähere verweise ich auf den theoretischen[1]) Teil.

Man unterwirft das gelbe, schwach sirupöse Filtrat der Wasserdampfdestillation, wobei zuerst Alkohol übergeht und hernach Spuren des unveränderten Methylencamphers. Die Flüssigkeit trübt sich und Flocken des Di(Methylcampher)-hydroxylamins scheiden sich in geringer Menge aus. Nach dem Erkalten säuert man mit reiner Salzsäure an, bis zur Rotfärbung von Lackmuspapier. Noch immer fallen Spuren des ersten Körpers aus. Man filtriert und äthert aus, um die Flüssigkeit rein zu erhalten; der Ätherauszug selber ist wertlos. Man macht wiederum alkalisch, die klare Lösung trübt sich und zugleich tritt ein intensiv basischer Geruch auf. Man äthert 2—3 mal aus, trocknet die Ätherlösung über geglühtem Magnesiumsulfat und destilliert den grössten Teil des Lösungsmittels ab.

Die letzten Spuren des Äthers werden in einem Becherglas im Vacuumexsikkator verjagt. Es hinterbleibt eine dunkelbraune, zähflüssige und stark basisch riechende Masse von — wie bereits erwähnt — äusserst geringer Ausbeute.

Ändert man die Versuchsbedingungen, wählt man z. B das Verhältnis Methylencampher zu Hydroxylamin wie 1 : 2 und erwärmt man gleich zu Anfang bei Zugabe der Hydroxylaminlösung zur alkoholischen Methylencampherlösung ca. 1½—2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss, so kann nach der eben beschriebenen Arbeitsmethode etwas mehr von dem öligen Produkt erhalten werden. Die

[1]) p. 13—14.

Ausbeute ist aber immerhin noch so gering, dass zu viel Material geopfert werden müsste, um eine richtige Konstitutionsbestimmung ausführen zu können. Das ölige Produkt liefert ein feinkristallinisches, weisses Oxalat vom Smp. 158—159°.

0,1402 gr Subst. gaben 6,8 cm³ N_2 (17,5°, 729 mm)

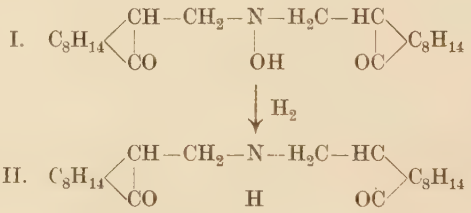
Berechnet auf:

$$C_8H_{14}\begin{cases}\text{CHCH}_2\text{NHOH} \\ \text{CO}\end{cases} \cdot C_2H_2O_4 = C_{13}H_{21}O_6N$$

Ber. N 4,88% Gef. N 5,35%.

Reduktion des Di(Methylcampher)-hydroxylamins.

Die Reduktion des Di(Methylcampher)-hydroxylamins (I) zu dem von *Kussmaul*[1]) auf verschiedene Methoden dargestellten Di(Methylcampher)-amin (II) lieferte einen eleganten Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution des aus Methylencampher und Hydroxylamin erhaltenen Körpers (I)



Reduktionsmittel wie Aluminiumamalgam, Bisulfit, sowie Zinkstaub und Eisessig liessen Di(Methylcampher)-hydroxylamin unverändert, dagegen gelang es, die Reduktion durchzuführen mit Zinnchlorür und Salzsäure.

2 gr Di(Methylcampher)-hydroxylamin werden gelöst in Alkohol. Dazu gibt man 4 gr (3 Mol.) $SnCl_2 + 2$ aq. gelöst in konz. reiner Salzsäure. Man erwärmt auf dem Wasserbad unter Rückfluss, wobei eine klare Lösung entsteht. Schon nach einiger Zeit scheiden sich während dem Kochen kleine, silberglänzende Blättchen aus. Man unterbricht die Reaktion, lässt erkalten und setzt Wasser zu, bis alles ausgefällt ist. Man nutscht ab und wäscht mit Wasser. Im Filtrat darf keine Fällung mit Wasser mehr entstehen. Das entstandene Zinnchlorid wird durch Zugabe von Wasser natürlich in die unlösliche Metazinn-

[1]) Über das Nähere und die entsprechenden Literaturstellen verweise ich auf den theoretischen Teil p. 12.

säure übergeführt und fällt deshalb mit aus. Der organische Körper ist in heissem Wasser löslich, Metazinnsäure dagegen nicht. Man wäscht den Niederschlag 3—4mal mit heissem Wasser und filtriert durch einen Heisswassertrichter. Aus dem noch warmen Filtrat beginnt der Körper in feinen, weissen Blättchen auszukristallisieren. Man nutscht ab und trocknet im Vacuumexsikkator. Ausbeute 1,2 gr (57% der Theorie).

Nach der Angabe von *Kussmaul*[1]) kann das Chlorhydrat aus heissem Wasser umkristallisiert werden. In der Tat zeigte die von mir erhaltene Substanz sich in allen Eigenschaften dem Chlorhydrat des Di(Methylcampher)-amins von *Kussmaul* identisch.

Es kristallisiert aus heissem Wasser in feinen, weissen Blättchen von intensiv bitterm Geschmack. Bei 270° sintert es ebenfalls unter Schwarzwerden zusammen und schmolz nicht bis 350°. Auch in der Löslichkeit verschiedener Solventien zeigte es Übereinstimmung.

Die freie Base stellte ich nach Angabe *Kussmaul*[2]) dar aus dem Chlorhydrat. — 1 gr salzsaures Salz wurde in wenig Wasser suspendiert und mit Natronlauge versetzt bis zur alkalischen Reaktion. Die weissen Flocken werden in Äther aufgenommen, die Ätherlösung über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade sorgfältig abdestilliert. Die Ätherlösung wird in ein Becherglas gegossen, mit etwas absolutem Äther nachgespült und zur Entfernung der letzten Ätherspuren in einen Vacuumexsikkator gestellt. Auch da zeigte sich die Base wieder in allen Teilen identisch mit derjenigen von *Kussmaul*. Ausbeute 0,83 gr (92% der Theorie).

Leider war mein ebenfalls amorphes und krümeliges Produkt etwas unrein, gelblich, weshalb der Smp. bei 118—119° etwas tiefer lag als wie *Kussmaul* angibt. Smp. 124°. Die typische Zersetzungsdestillation habe ich nicht ausgeführt, da sich freie Base, Chlorhydrat und das gleich zu erwähnende Oxalat als vollkommen identisch erwies.

Das Oxalat wurde in der üblichen Weise aus der freien Base und nach Angabe *Kussmaul*[3]) dargestellt. Die weissen, mikroskopisch feinen Blättchen ergaben den Smp. 196° unter plötzlichem Aufkochen und Zersetzen. *Kussmaul* sagt folgendes über den Smp.: „Bei sehr langsamem Erhitzen zersetzt sich der Körper unter plötzlichem Aufkochen bei 190—191°. Der Zersetzungspunkt kann jedoch um 2—3° differieren, je nachdem mehr oder weniger rasch erhitzt wird." Bevor eine

[1]) *Kussmaul*, Diss. Basel 1920, p. 42; Helv. **3**, 522 (1920).
[2]) loc. cit.
[3]) Helv. **3**, 522 (1920).

Mischprobe mit dem Präparat von *Kussmaul* und dem meinigen ausgeführt wurde, untersuchte ich den Zersetzungspunkt des von *Kussmaul* dargestellten Oxalates und erhielt den Smp. 194°. Eine Mischprobe ergab den Zersetzungspunkt 195°, es trat also keine Schmelzpunktsdepression ein, womit der Körper einwandfrei identisch demjenigen von *Kussmaul* nachgewiesen ist.

Oxydation des Di(Methylcampher)-hydroxylamins.

Die Oxydation des Di(Methylcampher)-hydroxylamins wurde sowohl mit alkoholischer Kupferacetatlösung, als auch mit Ferrichlorid ausgeführt. Letztere Methode ist vorzuziehen; es bilden sich bei der Aufarbeitung weniger Schmieren, der Oxydationskörper ist reiner und in bedeutend besserer Ausbeute zu erhalten. Der Vollständigkeit halber sollen hier beide Verfahren angegeben werden:

a) Mit alkoholischer Kupferacetatlösung: 1,8 gr Di(Methylcampher)-hydroxylamin werden in einem Rundkolben in genügender Menge Alkohol gelöst und dazu wird so lange alkoholische Kupferacetatlösung zugesetzt, bis eine filtrierte Probe dunkelgrün bleibt. Während dem Eintragen dieser Lösung wird auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt und Kupferoxydul scheidet sich in grosser Menge aus. Zeigt eine filtrierte Probe einen Überschuss von alkoholischer Kupferacetatlösung an, so lässt man aufkochen, filtriert heiss vom Niederschlag ab, und wäscht ihn mit heissem Alkohol tüchtig aus. Das Filtrat erscheint dunkelgrün. Der überschüssige Alkohol wird zum grössten Teil abdestilliert und aus der eingeengten, wässerigen Lösung scheidet sich ein tiefdunkelgrünes, fast schwarzes Öl aus. Auf Zusatz von mehr Wasser tritt Trübung ein. Man ätherт 2—3mal aus, wobei die Lösung braun wird. Der Ätherauszug wird mit reiner verdünnter Salzsäure (1 : 3) im Scheidetrichter öfters ausgeschüttelt, wodurch eine klare, hellgelbe Lösung entsteht. Man trocknet über geglühtem Magnesiumsulfat, filtriert und destilliert ab. Die letzten Spuren Äther werden in einem Becherglas im Vacuumexsikkator vertrieben und es hinterbleibt ein gelbes, dickes Öl, welches stark nach Oxymethylencampher riecht.

Man nimmt eine kleine Probe, löst dieselbe in Alkohol und setzt Ferrichlorid dazu, womit sofort die typische blauviolette Enolreaktion des Oxymethylencamphers auftritt.

Gestützt darauf, wird das Öl wieder in Äther gelöst und mit Natronlauge im Scheidetrichter geschüttelt, worin sich der Oxymethylen-

campher löst. Das Ausschütteln mit Lauge wird so lange wiederholt, bis in der Ätherlösung keine Ferrichloridreaktion mehr nachzuweisen ist. Die ätherische Lösung wird vorerst wieder mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und über Nacht stehen gelassen.

Die Natronlauge, mit dem darin gelösten Oxymethylencampher, wird durch einen Luftstrom vom Äther befreit. Hierauf verdünnt man mit etwas Wasser, gibt Eisstücke hinzu, und säuert mit reiner konz. Salzsäure an, bis rotes Kongopapier blau gefärbt wird. Man salzt aus, denn geringe Mengen Oxymethylencampher sind wasserlöslich, und nach längerem Stehen über Nacht scheiden sich, in allerdings sehr geringer Ausbeute, Flocken von Oxymethylencampher aus.

Die getrocknete Ätherlösung wird nun filtriert und abdestilliert. Als Rückstand erscheint wieder das gelbe Öl, jedoch frei von Oxymethylencampher. Dasselbe ist in der Wärme löslich in Alkohol, Benzol und Benzin. Aus Alkohol und sorgfältigem Zusatz von Wasser, unter Eiswasserkühlung, kann das Produkt in gelben Flocken erhalten werden, jedoch versagt jeder Versuch, es zur Kristallisation zu bringen. Die Ausbeute ist äusserst gering, ca. 0,2—0,3 gr, und das Produkt noch so unrein, dass keine weiteren Untersuchungen mehr ausgeführt werden konnten.

b) Mit Ferrichlorid: Wie unter a) erwähnt wurde, entsteht bei der Oxydation des Di(Methylcampher)-hydroxylamins mit alkoholischer Kupferacetatlösung, neben einer vorläufig noch unbekannten Substanz, Oxymethylencampher. Der Nachweis dieses Spaltproduktes mit Ferrichlorid führte mich auf den Gedanken, den Ausgangskörper mit diesem wie bekannt gelinde wirkenden Oxydationsmittel zu behandeln.

Diese Methode erwies sich gegenüber der eben besprochenen als bedeutend besser, denn erstens ist die Oxydation des Di(Methylcampher)-hydroxylamins als beendet zu betrachten, sobald die blauviolette Farbe, also die Enolreaktion des Oxymethylencamphers mit Ferrichlorid, bleibend auftritt, und zweitens ist die Ausbeute des eigentlichen Oxydationsproduktes eine viel grössere. Bezogen auf die Menge der angewandten Substanz beträgt sie in diesem Falle 50%, währenddem das erstere Verfahren nur 11% ergibt. Als dritter Vorteil kann noch hervorgehoben werden, dass nach dieser Arbeitsweise das Oxydationsprodukt weder ölig noch schmierig erscheint, sondern ziemlich rein und krümelig fest.

In einem Rundkolben werden 4 gr Di(Methylcampher)-hydroxylamin in ziemlich viel Alkohol gelöst. Dazu setzt man, vorerst bei

Zimmertemperatur, tropfenweise Ferrichloridlösung[1]). Die ersten Mengen werden begierig aufgenommen, so dass die Lösung stets wieder farblos erscheint. Sobald die blauviolette Farbe auftritt, bringt man den Kolben auf das Wasserbad und erwärmt unter Rückfluss, wodurch bald wieder eine klare Lösung entsteht. Man kann nun noch reichlich Ferrichlorid zusetzen, bis Blauviolett auch während dem Kochen nicht mehr verschwindet. Zuletzt gibt man noch einen grösseren Überschuss von Ferrichloridlösung hinzu, wobei die Farbe sukzessive in Blau und schliesslich in Dunkelgrün übergeht. Beim Erkalten oder beim Zufügen von Wasser kehrt die blaue Farbe wieder zurück[2]). Man erwärmt auf dem Wasserbad noch ½—1 Stunde und aus der Lösung scheidet sich ein weisses körniges Produkt aus, das nach dem Erkalten und durch Zusatz von Wasser reichlicher wird. Man nutscht ab und wäscht das rötliche feste Produkt mit viel Wasser. Ausbeute 2,0 gr (91% der Theorie).

Um vorerst den Oxymethylencampher nachzuweisen, d. h. ihn zu isolieren, wird das tiefblaue Filtrat vom Alkohol durch Abdestillieren befreit. Nach dem Erkalten bilden sich schmierige dunkle Öltröpfchen. Man setzt reine konz. Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit klar und hellgelb erscheint. Durch Schütteln mit Äther wird das Öl aufgenommen. Die ätherische Lösung selbst wird wieder mit Natronlauge im Scheidetrichter geschüttelt, ca. 2—3mal. Ätherschicht gelb, Natronlaugeschicht rotbraun. Die ätherische Lösung ist wertlos, nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleiben nur Verunreinigungen[3]). Die alkalische Lösung wird wieder, wie bei a) angegeben wurde, durch einen Luftstrom vom gelösten Äther befreit. Hierauf versetzt man mit Eisstückchen und gibt nach Verdünnung mit Wasser reine konz. Salzsäure hinzu, bis zur Blaufärbung des roten Kongopapiers. Man salzt aus; nach längerem Stehen scheiden sich wenige Flocken von Oxymethylencampher aus, weshalb anfänglich nur auf eine Nebenreaktion geschlossen wurde. Dass diese Annahme unrichtig war, bewies ein Versuch, nach welchem Oxymethylencampher unter dem Einfluss von Ferrichlorid selbst weiter oxydiert wurde, worüber erst an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden soll.

Das feste, etwas rötliche Oxydationsprodukt, welches in einer Ausbeute von 2 gr erhalten wurde, ist hauptsächlich in der Wärme

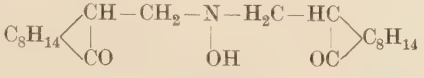
[1]) Die Ferrichloridlösung war eine reine 37,7% (spez. Gew. = 1,448).

[2]) Ann. **281**, 343 (1894).

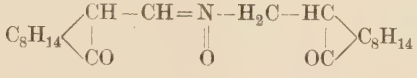
[3]) Wie sich später herausstellte, enthalten diese Verunreinigungen Oxydationsprodukte des Oxymethylencamphers.

leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Alkohol und Eisessig. In Natronlauge ist dasselbe unlöslich, dagegen wiederum löslich in 75%iger Schwefelsäure und zwar mit gelber Farbe. Eine Veränderung des Körpers tritt dadurch nicht ein. Er kann flockig wieder zurückgewonnen werden, indem man die Säure sorgfältig auf Eis giesst. Der weiter unten angegebene Zersetzungspunkt bleibt derselbe, ebenso ergibt eine Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression. Die Substanz lässt sich am besten reinigen, indem man sie in der Wärme in Eisessig löst, nach dem Erkalten filtriert und mit destilliertem Wasser ausfällt. Nach 3—4maligem Umkristallisieren erhält man das Präparat auf diese Weise in weissen, mikroskopisch äusserst feinen Kriställchen, so dass es von blossem Auge betrachtet als weisse, krümelige Masse erscheint. Bei 195° wird der Körper gelb, sintert langsam zusammen, um bei 208,5—210° unter Zersetzung zu schmelzen.

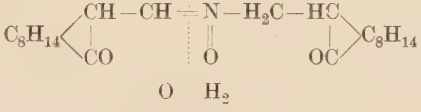
Wie im theoretischen Teil[1]) ausführlicher berichtet wurde, wirkt Ferrichlorid auf Di(Methylcampher)-hydroxylamin:



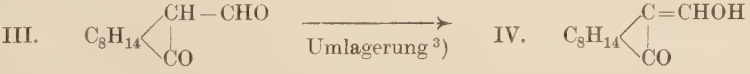
so ein, dass in erster Phase das Wasserstoffatom der -OH-Gruppe mit einem benachbarten der $-CH_2$-Gruppe wegoxydiert wird und man erhält:



Durch Hydrolyse[2]) wird in zweiter Phase die Doppelbindung gesprengt:



und man erhält nach obiger Formulierung als linkes Spaltprodukt Oxymethylencampher (IV)



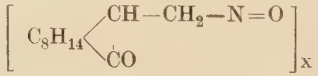
[1]) p. 14—19.
[2]) Helv. **2**, 554 (1919).
[3]) Ann. **281**, 326 (1894).

der, wie wir gesehen haben, nur in äusserst geringer Menge aus dem Filtrat isoliert werden konnte. Der Grund dieser schwachen Ausbeute liegt darin, dass (bereits ist kurz darauf hingewiesen worden) Oxymethylencampher selbst unter dem Einfluss von Ferrichlorid eine Veränderung erfährt.

Als rechtes Spaltprodukt erhält man Methylcampherhydroxylamin (V), das aber nur als intermediär entstanden gedacht werden kann; durch ein zweites Molekül Ferrichlorid wird dieses weiter oxydiert zu Nitrosomethylcampher (VI)

Die folgenden, angeführten Molekulargewichtsbestimmungen lassen erkennen, dass der bei 208,5—210° unter Zersetzung schmelzende Körper nicht in der einfachen Form (VI) vorliegen kann, sondern dass eine Polymerisation desselben eingetreten ist. Leider kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob es sich um ein bi- oder höher molekulares Produkt handelt, denn sowohl nach der kryoskopischen in verschiedenen Lösungsmitteln, als auch nach der ebullioskopischen Methode konnten nie übereinstimmende Werte des Molekulargewichtes erhalten werden.

Die gefundenen Analysenwerte, verglichen mit den berechneten des Nitrosomethylcamphers, lassen diesen als endgültiges Oxydationsprodukt erkennen; die Polymerisation kann in dieser Beziehung natürlich nichts ändern. Wenn auch der Wasserstoffgehalt die allgemein erlaubte Fehlergrenze von $\pm$ 0,3% überschreitet, so braucht deswegen an der Richtigkeit der Formulierung nicht gezweifelt zu werden; es hat sich gezeigt, dass das Oxydationsprodukt in keiner andern Form als in der erwähnten vorliegen kann. Unter Berücksichtigung der Molekulargewichtsbestimmungen ist somit der gewonnene Körper ein Polymerisationsprodukt des Nitrosomethylcamphers:



0,2020 gr Subst. gaben 0,4994 gr CO_2 und 0,1447 gr. H_2O
0,2260 gr Subst. gaben 15,7 cm³ N_2 (22°, 730 mm)

$C_{11}H_{17}O_2N$	Ber. C 67,69%	H 8,71%	N 7,17%
	Gef. „ 67,42%	„ 8.01%	„ 7,49%.

Molekulargewichtsbestimmungen:

A. Kryoskopisch:

1. in Benzol:

0,2803 gr Subst. in 12,35 cm³ Benzol. Gefrierpunktserniedrigung 0,169°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{0{,}2803 \times 4900}{(12{,}35 \times 0{,}8792) \times 0{,}169} = \mathbf{748{,}4}$$

2. in Eisessig:

0,2712 gr Subst. in 15,998 gr Eisessig. Gefrierpunktserniedrigung 0,103°

$$\text{Mol. Gew} =. \frac{0{,}2712 \times 3900}{15.998 \times 0{,}103} = \mathbf{641{,}8}$$

3. in Naphthalin:

0,2258 gr Subst. in 13,53 gr Naphtalin. Gefrierpunktserniedrigung 0,165°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{0{,}2258 \times 6900}{13{,}53 \times 0{,}165} = \mathbf{697{,}8}$$

4. in Veratrol:

0,2198 gr Subst. in 12,34 gr Veratrol. Gefrierpunktserniedrigung 0,243°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{0{,}2198 \times 6380}{12.34 \times 0.243} = \mathbf{467{,}6}$$

5. in Veratrol:

0,1967 gr Subst. in 13,69 gr Veratrol. Gefrierpunktserniedrigung 0,220°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{0{,}1967 \times 6380}{13.69 \times 0.22} = \mathbf{416{,}6}$$

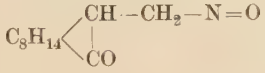
B. Ebullioskopisch:

6. in Benzol:

0,2212 gr Subst. in 16,234 gr Benzol. Siedepunktserhöhung 0,051°

$$\text{Mol. Gew.} = \frac{0{,}2212 \times 2570}{16.234 \times 0{,}051} = \mathbf{686{,}6}.$$

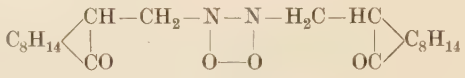
Ein Vergleich der ein- bis vierfach berechneten Molekulargewichte für:



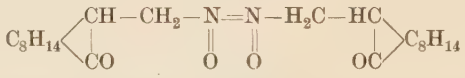
$= C_{11}H_{17}O_2N = 195{,}14$
$(C_{11}H_{17}O_2N)_2 = 390{,}27$
$(C_{11}H_{17}O_2N)_3 = 585{,}41$
$(C_{11}H_{17}O_2N)_4 = 780{,}54$

mit den stark voneinander abweichenden Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen lässt erkennen, dass einzig die Versuche 4 und 5 auf ein bimolekulares Produkt hinweisen. Da dieselben in Veratrol ausgeführt wurden, das, wie bekannt, gerade in solchen Fällen, da alle andern gebräuchlichen Lösungsmittel versagen, die genauesten Werte liefert, so kann in vorliegendem Falle mit ziemlich grosser Sicherheit angenommen werden, dass der polymere Nitrosomethylcampher bimolekular ist.

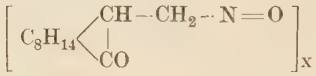
Wie die einzelnen Moleküle zu einem polymeren Ganzen verknüpft sind, darüber konnte kein Beweis erbracht werden. Eine solche Untersuchung hätte auch weit über den Rahmen der vorliegenden Arbeit gereicht, immerhin sind die folgenden, schon im theoretischen Teil[1]) erwähnten, Konstitutionsformeln denkbar:



oder



Wie gesagt fehlen aber darüber jegliche Anhaltspunkte. Der Nachweis der Konstitution des Oxydationsproduktes gelang somit nur bis zur folgenden Form:



wobei, gestützt auf die Molekulargewichtsbestimmungen in Veratrol, X = 2 mit ziemlich grosser Sicherheit gesetzt werden darf.

Über die Einwirkung des Ferrichlorids auf Oxymethylencampher.

An verschiedenen Stellen[2]) des Vorhergehenden habe ich mitgeteilt, dass bei der Oxydation des Di(Methylcampher)-hydroxylamins Oxymethylencampher nur in ganz geringer Ausbeute gewonnen werden konnte. Wie aus dem theoretischen Teil[3]) näheres darüber zu entnehmen ist, erschwerte diese Tatsache anfänglich die Beweisführung, dass der Prozess, also die Bildung des Polymerisationsproduktes, in eben erwähntem Sinne stattgefunden hat.

Claisen, Bishop und *Sinclair*[4]) fanden, dass sich Oxymethylencampher sowohl durch Kaliumpermanganat, als auch durch Chromsäure oxydieren lässt zu Camphersäure resp. Campherchinon. Die Vermutung, auch Ferrichlorid könnte vielleicht oxydierend auf denselben einwirken, bestätigte der gleich zu erwähnende Versuch. Der neu entstandene Körper konnte mit keinem bis jetzt in der Literatur angegebenen Campherderivate identifiziert werden. Eine Aufklärung

[1]) p. 16.
[2]) p. 35—38.
[3]) p. 16 – 18.
[4]) p. 17, Ann. **281**, 345 (1894).

über die Konstitution dieser Verbindung liess ich dahingestellt, da es für meine Untersuchung genügte, damit eine Erklärung gefunden zu haben, warum Oxymethylencampher stets nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnte.

Eine eingehendere Betrachtung über die Einwirkung des Ferrichlorids auf Oxymethylencampher dürfte, wie im theoretischen Teil[1]) ausführlicher berichtet ist, noch manches Resultat ergeben; auch scheint mir die Bildung von Campherchinon, wenn auch nur in Spuren, doch nicht als ausgeschlossen.

1 gr Oxymethylencampher wird in einem kleinen Rundkölbchen in genügender Menge Alkohol[2]) gelöst. Dazu gibt man aus einer Bürette unter ständigem Schütteln ca. 10 cm^3 Ferrichloridlösung (37,7%; spez. Gew. 1,448) entsprechend 5,4 gr reinem Ferrichlorid, d. h. 6 $FeCl_3 = 1\frac{1}{2}\ O_2$ auf 1 gr Oxymethylencampher. Wie bekannt, zeigt Ferrichlorid schon durch den ersten Tropfen die typische rotviolette Enolreaktion desselben. Auf Zusatz von mehr Ferrichlorid geht die Farbe über in Blauviolett, Blau und zuletzt in Dunkelgrün[3]). Man erwärmt unter Rückfluss ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade. Erschien die Lösung in der Kälte dunkelblau, so schlägt dieselbe in der Wärme sicher in Dunkelgrün über.

Hierauf unterwirft man die gesamte Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation. Durch den geraden Liebig'schen Kühler geht zuerst Alkohol über. Sobald das Destillat trübe erscheint, wechselt man die Vorlage. Die Destillation selbst setzt man solange fort, bis die Trübung aufhört. Diese Fraktion wird nun in einem Scheidetrichter alkalisch (NaOH) gemacht, um die Spuren von ebenfalls wasserdampfflüchtigem Oxymethylencampher zu lösen. Die auf der Flüssigkeit zurückbleibenden, vereinzelten Flocken werden in Äther aufgenommen; die Schichten getrennt und die Ätherlösung über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Durch sorgfältiges Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade hinterbleibt eine weisse Masse, die ähnlichen Geruch hat wie Phenylessigester. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Aus Gasolin erhält man schöne weisse Nädelchen vom Smp. 89—90°. Ausbeute 0,4 gr.

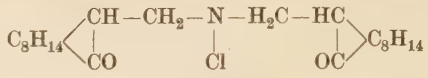
Das Produkt gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung mehr. Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat werden nicht reduziert.

[1]) p. 17 – 19.

[2]) So dass sich bei Zugabe der Ferrichloridlösung kein Oxymethylencampher ausscheiden kann.

[3]) Ann. **281**, 336 und 343 (1894).

Chlorierung des Di(Methylcampher)-hydroxylamins. N-Chlorid.



2 gr Di(Methylcampher)-hydroxylamin werden in kleinen Portionen zu gerade soviel Thionylchlorid gegeben, dass sich der feste Körper zugleich darin lösen kann. Der Erlenmeyer, in welchem die Reaktion ausgeführt wird, soll durch Eis gut gekühlt werden, denn bei jeder Zugabe von Di(Methylcampher)-hydroxylamin entsteht eine heftige Reaktion unter Wärmeentwicklung. Ist die gesamte Substanz eingetragen, so verschliesst man das Kölbchen mit einem Chlorcalciumrohr und lässt ca. 1 Stunde stehen.

Nun giesst man die Flüssigkeit unter stetem Rühren auf Eis, wobei das überschüssige Thionylchlorid zersetzt wird und der neu entstandene Körper in gelblichen Brocken ausfällt. Man presst auf der Nutsche gut ab und wäscht mit Wasser so lange, bis mit Silbernitrat keine Fällung oder Trübung von Chlorsilber mehr nachzuweisen ist. Das Rohprodukt ist schwach gelb. Ausbeute 1,8 gr (85% der Theorie).

Um das N-Chlorid analysenrein zu erhalten, löst man dasselbe in der Kälte in Chloroform, worin es sehr leicht löslich ist, filtriert und fällt mit Benzin. Auf diese Weise erhält man den Körper pulverig weiss von intensiv bitterm Geschmack. Bei 135° wird er gelb, bei 170° sintert er zusammen, um bei 202—205° unter Zersetzung zu schmelzen.

0,1726 gr Subst. gaben 0,0063 gr AgCl
$C_{22}H_{34}O_2NCl$ Ber. Cl 9,35%
Gef. „ 9,03%

Über die Versuche zur Anlagerung von:

1. Phenylhydrazin an Methylencampher.
2. p-Br-Phenylhydrazin an „
3. Semicarbazid an „
4. Jod an „

Gestützt auf die glatte Bildungsweise des Di(Methylcampher)-hydroxylamins wurden auch Versuche über die Einwirkung von Phenylhydrazin, p-Br-Phenylhydrazin, Semicarbazid und Jod auf Methylencampher angestellt. Allein sämtliche Reaktionen verliefen wider Erwarten so schlecht, oder gar nicht, dass auf eine eingehendere Untersuchung verzichtet werden musste, denn zu viel Material hätte dazu geopfert werden müssen.

Die erhaltenen Mengen aus Methylencampher und p-Br-Phenylhydrazin sowie Methylencampher und Semicarbazid reichten gerade aus, um damit Mikroanalysen auszuführen, aus deren Resultaten ich

ein angenähertes Bild des Reaktionsvorganges eventl. eine Analogie der Bildung des Di(Methylcampher)-hydroxylamins zu erhalten hoffte. Allein auch darin wurde ich in meinen Erwartungen vollständig enttäuscht, denn ein Vergleich der berechneten Werte verschiedener in Betracht gezogenen Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs mit den gefundenen Prozentzahlen der Analysen war ergebnislos. So kann über die Konstitution des Körpers, entstanden aus Methylencampher und p-Br-Phenylhydrazin, gar nichts gesagt werden. Die Anlagerung von Semicarbazid an Methylencampher scheint in analogem Sinne stattgefunden zu haben, wie die Bildung des Di(Methylcampher)-hydroxylamins, doch mit Sicherheit kann auch darüber nichts mitgeteilt werden. Über alles Nähere verweise ich wiederum auf den theoretischen Teil[1]).

Trotz den Misserfolgen dieser Untersuchungen will ich es nicht unterlassen, die Arbeitsweisen im folgenden kurz zu erwähnen.

Methylencampher und Phenylhydrazin.

1. Versuch: 4,5 gr Methylencampher werden in 4 gr frisch destilliertem Phenylhydrazin gelöst. Der Erlenmeyer, in welchem sich diese Lösung befindet, wird mit einem Kork gut verschlossen, infolge der grossen Flüchtigkeit des Methylencamphers. Nach 6—8tägigem Stehenlassen versetzt man mit salzsäurehaltigem Wasser, wodurch ein hellgelbes Öl sich ausscheidet, das durch Waschen mit destilliertem Wasser teigig wird. Entstandenes salzsaures Phenylhydrazin geht dabei leicht in Lösung. Die zähe Masse wird auf Ton gestrichen und im Vacuumexsikkator über Chlorcalcium getrocknet. Beim Anreiben mit Ligroin bleibt ein fein kristallinischer Körper ungelöst, währenddem die Schmiere dadurch entfernt werden kann. Das farblose Produkt lässt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol in feinen, glimmerartigen Blättchen erhalten, die zwischen 200—210° C. unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 0,2 gr.

2. Versuch: 4,5 gr Methylencampher und 3 gr frisch destilliertes Phenylhydrazin werden in möglichst wenig Eisessig gelöst. Neben schwacher Erwärmung wird die Flüssigkeit langsam braun, dann dunkelrötlichbraun und zuletzt intensiv tiefrot; kirschrot. Man lässt nun die Lösung noch einige Tage gut verschlossen stehen. Hierauf versetzt man die Flüssigkeit mit destilliertem Wasser. Ein dunkelrotes schmieriges Öl scheidet sich aus, aus dem trotz verschiedenen Versuchen kein einheitliches und reines Produkt erhalten werden konnte:

[1]) p. 19—20.

zudem war auf eine schlechte Ausbeute zu rechnen, denn die Flüssigkeit liess durch den Geruch noch viel unveränderten Methylencampher erkennen.

3. Versuch: 4,5 gr Methylencampher und 3 gr frisch destilliertes Phenylhydrazin werden wieder in möglichst wenig Eisessig gelöst. Statt mehrtägigem Stehenlassen wurde diesmal auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Der wie bei Versuch 2 beobachtete Farbenumschlag trat ebenfalls ein, nur in viel kürzerer Zeit. Die Flüssigkeit blieb jedoch nicht kirschrot, sondern schlug zuletzt plötzlich um in hellbraun. Auf Zusatz von destilliertem Wasser scheidet sich in geringer Menge ein hellgelbes Öl aus; allein auf einen Erfolg war auch da nicht zu rechnen.

Methylencampher und p-Br-Phenylhydrazin.

Da ein substituiertes Phenylhydrazin meistens eher zum Ziele führt, so wurde auch diese Methode ausprobiert.

3,2 gr Methylencampher werden in möglichst wenig Eisessig gelöst. Dazu gibt man eine konzentrierte Lösung von 4,5 gr p-Br-Phenylhydrazin in Eisessig. Man lässt über Nacht stehen, wobei sich auch hier wieder die Lösung intensiv tiefrot färbt. Auf Zusatz von destilliertem Wasser scheidet sich in relativ grosser Menge ein dunkelrotes, schmieriges Öl aus. Man dekantiert vorsichtig mehrmals ab, und fügt immer wieder frisches Wasser zu. Durch längeres Stehenlassen, ca. 2—3 Tage, wird das Öl etwas fest. Man streicht auf Ton und bringt es in den Exsikkator über Äther, wodurch nach dieser *Bayer*'schen Methode die Schmiere in kurzer Zeit ausgezogen wird. Es hinterbleibt ein weisser Körper. Ausbeute 0,7 gr.

Durch Lösen in Alkohol, Filtrieren und sorgfältiges Fällen mit Wasser erhält man das Produkt in feinen, weissen und silberglänzenden Blättchen, die bei 168—169° unter Zersetzung schmelzen, indem sie dabei plötzlich eine tief karminrote Farbe annehmen.

20,590 mgr Subst. gaben 31,745 mgr CO_2 und 9,545 mgr H_2O
0,1815 gr Subst. gaben 20,5 cm^3 N_2 (21°, 732 mm)
21,110 mgr Subst. gaben 17,905 mgr. AgBr.
Gef. C 42,05% H 5,19% N 12,31% Br. 36,11%

Methylencampher und Semicarbazid.

16 gr Methylencampher werden in möglichst wenig Eisessig gelöst. Dazu setzt man eine konzentrierte wässerige Lösung von 22 gr Semicarbazidchlorhydrat, und zu der gesamten Flüssigkeit trägt man rasch

22 gr feingepulvertes Kaliumacetat ein. Damit eine vollständig klare Lösung entsteht, wird mit mehr Eisessig versetzt, eventl. wenn nötig noch mit wenig Wasser verdünnt. Die nach und nach gelb werdende Flüssigkeit, herrührend von der Zersetzung resp. Polymerisation des Methylencamphers, wird unter öfterm Durchschütteln in einer gut verschlossenen Flasche 3 Wochen stehen gelassen. Die noch stark nach Methylencampher riechende Flüssigkeit versetzt man hierauf in einem grossen Becherglas mit der $2\frac{1}{2}$fachen Volumenmenge Wasser. Sofort tritt milchige Trübung ein, herrührend von fein verteilten Öltröpfchen, die sich nach und nach zu einer gelblichen Ölschicht auf der Oberfläche der verdünnten Lösung ansammeln. Die langsam klar werdende Flüssigkeit wird sorgfältig abgehebert, und das Öl mit destilliertem Wasser neuerdings versetzt. Diese Operation wiederholt man öfters, denn dadurch erstarrt es in kürzerer Zeit zu einer gelblichen Kruste. Um die Schmieren, welche ein vollständiges Erstarren sehr erschweren, zu entfernen, wird die schon ziemlich feste Masse auf Ton gestrichen und in einen Exsikkator über Petroläther gebracht. Auf diese Weise kann das Produkt asbestartig und rein weiss erhalten werden. Ausbeute 2 gr.

Es ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, dagegen unlöslich, selbst in der Wärme, in Petroläther, Ligroin, Eisessig und Äther. In siedendem Chloroform etwas löslich. In heissem Benzol löst sich das Rohprodukt sehr leicht; aber momentan, noch in der Siedehitze, fällt es kristallinisch aus und bleibt dann vollständig unlöslich.

Der einzige Weg, den Körper umkristallisieren und das Lösungsmittel vorher filtrieren zu können, ist folgender: Man löst ihn in Benzol (wie erwähnt fällt er gleich wieder aus) und deshalb giesst man tropfenweise Alkohol hinzu, so dass wieder vollständige Lösung eintreten kann, filtriert und setzt genügend Ligroin zu. Nach einiger Zeit bilden sich farblose schöne Nädelchen, die oft in Büschelchen zusammentreten. Meistens erhält man jedoch die Substanz nicht in dieser Form, sondern fein kristallinisch, flockig. Bei 228° sintert das Produkt zusammen und bei 232—234° zersetzt es sich unter lebhafter Gasentwicklung.

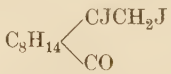
20,005 mgr Subst. gaben 47,900 mgr CO_2 und 16,590 mgr H_2O
20,690 mgr Subst. gaben 49,435 mgr CO_2 und 17,230 mgr H_2O
11,895 mgr Subst. gaben 1,568 cm³ N_2 (16°, 720 mm)
11,605 mgr Subst. gaben 1,568 cm³ N_2 (17°, 720 mm)
0,1686 gr Subst. gaben 18,8 cm³ N_2 (14°, 743 mm)

Gef. C 65,29%	H 9,27%	N 14,47%
65,14%	9,32%	14,73%
		12,76%

Trotz vieler Variationen der Versuchsbedingungen gelang es nicht, die Ausbeute zu erhöhen. Erwärmt man anfänglich das Reaktionsgemisch längere Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss, so entsteht der Körper in noch geringerer Ausbeute und ist zudem noch mehr durch Schmieren verunreinigt. Änderungen im Verhältnis der Mengen von Methylencampher zu Semicarbazid wie 2 : 1 und 1 : 3 waren ebenfalls ohne Ergebnis. Ebenso versagte ein Versuch, bei welchem statt in Eisessig, in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde.

Aus einem Versuch, wobei 6 gr Methylencampher und 8,2 gr Semicarbazidchlorhydrat angewendet wurden, konnte nach Neutralisation der Eisessiglösung mit Soda und darauffolgender Wasserdampfdestillation etwas mehr als 4,5 gr Methylencampher regeneriert werden. Zieht man noch die eminente Flüchtigkeit des Methylencamphers in Betracht, dann ist dies ein Beweis, dass sich der grösste Teil mit Semicarbazid eben gar nicht umsetzt.

Methylencampherdijodid.



Währenddem sich Brom sehr leicht an die Doppelbindung des Methylencamphers anlagert und so das schön kristallisierte Methylencampherdibromid[1]) bildet, hat sich der Versuch, auch Jod anzulagern, merkwürdigerweise als ein vollständig negatives Resultat erwiesen, und zwar sowohl in Chloroform, als auch in alkoholischer Lösung.

3,2 gr Methylencampher wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst. Dazu hielt ich die theoretisch notwendige Lösung von 5,1 gr Jod in eben genügender Menge Alkohol bereit. Da schon der erste Tropfen der alkoholischen Jodlösung keine Entfärbung der Methylencampherlösung zeigte, so liess ich es bei 2 Tropfen bewenden. Die Lösung wurde während zwei Tagen dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, allein ohne Erfolg. Auch etwas zur katalytischen Wirkung beigegebener roter Phosphor liess keine Reaktion eintreten.

Zuletzt wurde die Lösung in einem Quarzkolben ca. 2 Stunden Uviollicht ausgesetzt, doch auch dadurch trat die erwünschte Anlagerung nicht ein.

[1]) *A. Akermann*, Diss. Basel 1919, p. 21.

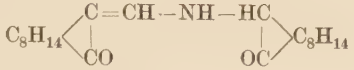
II.

Über optisch-aktive Derivate des Aminocamphers.

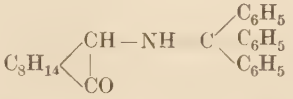
Optischer Teil.

Die zur optischen Untersuchung dargestellten Derivate des Aminocamphers:

Methylencampher-aminocampher



Triphenylmethyl-aminocampher



sollen einen Beitrag liefern zu den von *Rupe* und seinen Schülern[1]) gefundenen Gesetzmässigkeiten zwischen chemischer Konstitution und optischer Aktivität.

Auf Tafel 1 ist zu ersehen, dass die Rotationsdispersion für Methylencampher-aminocampher normal ist, denn die über dem Quadrat der Wellenlängen λ_n^2 abgetragenen reziproken Werte der Drehwinkel $\frac{1}{(\alpha)_n}$ bilden eine Gerade[2]).

Anders verhält sich, wie Tafel 2 lehrt, Triphenylmethyl-aminocampher; denn beim Auftragen von $\frac{1}{(\alpha)_n}$ über λ_n^2 erhält man keine Gerade, sondern eine Kurve, die in ihrem eigenartigen Verlauf auf total anomale Rotationsdispersion[3]) hinweist.

Schon im Jahre 1912 haben *Tschugaeff* und *Glinin*[4]) gefunden, dass der Menthylester der Triphenylessigsäure, ein fester Körper $(C_6H_5)_3C \cdot COOC_{10}H_{19}$ in verschiedenen Lösungsmitteln eine anomale Rotationsdispersion besitzt, währenddem die Ester dieser Säure mit L-Borneol und Fenchylalkohol anscheinend normale Rotationsdispersion zeigen (das letztere ist allerdings noch nicht sicher). Es wäre

[1]) Über Literaturangaben siehe Fussnote Ann. **420**, 1 und 2 (1919).

[2]) Lowry, J. Chem. Soc. CV (1914) XI. Abh. p. 81; XII. Abh. p. 94. Ann. **420**, 16 (1919).

[3]) Ann. **420**, 18–20 (1919).

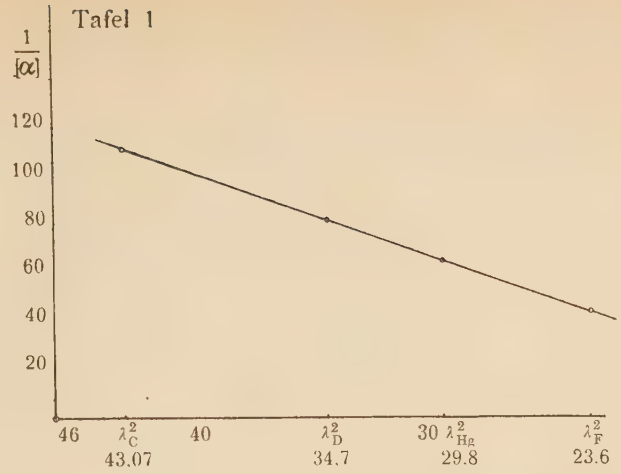
[4]) Ber. **45**, 2759 (1912).

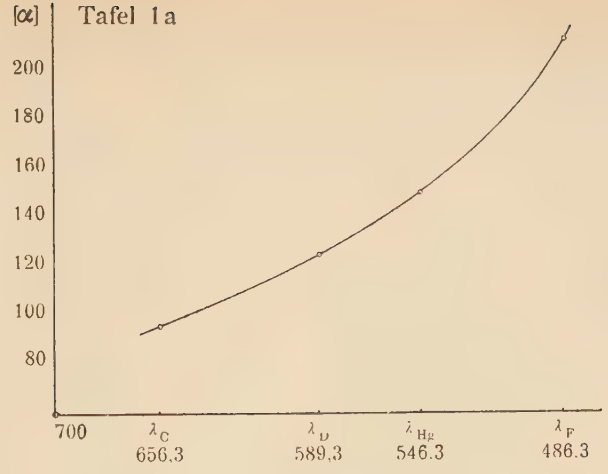
notwendig, die optischen Konstanten dieser beiden Körper genau zu berechnen; es kann sehr gut hier noch eine komplexe oder relative Anomalie der Rotationsdispersion vorliegen. Während von *Rupe* und seinen Schülern[1]) häufig darauf hingewiesen worden war, dass eine Häufung von ungesättigten Resten eine starke Herabsetzung des Drehungsvermögens bewirkt, womit gleichzeitig in vielen Fällen eine Anomalie der Drehung verbunden ist, glaubt *Tschugaeff* diese Anomalie auf die sog. optische Superposition der drei im Menthol vorhandenen assymetrischen Kohlenstoffatome zurückführen zu müssen. Er sagt, dass „die Ursache der in Frage stehenden Anomalie in dem Vorhandensein einer selektiven Absorption im ultravioletten Spektralgebiet liegt", so dass wir es hier folglich mit dem *Cotton*'schen Phänomen zu tun haben. Allein von *Krethlow, Langbein* und *Silberstrom* ist im physikalischen Institut der Universität Basel von über 30 optisch aktiven Körpern die spektrale Absorption gemessen worden, wobei keinerlei Parallelismus zwischen dieser und anomaler Rotationsdispersion gefunden werden konnte. Zweitens ist in unserem Laboratorium in neuerer Zeit der bloss graduell verschiedene, aber immer vorhandene starke Einfluss ungesättigter Komplexe auf das Drehungsvermögen so häufig aufgefunden worden, dass hier von optischer Superposition nicht die Rede sein kann. Der Triphenylmethylrest bedeutet keine so grosse Häufung von ungesättigten Radikalen wie der Triphenylacetylrest (*Tschugaeff*) und trotzdem hat seine Verbindung mit der optisch aktiven Campherbase die Rotationsdispersion sofort vollkommen anomal gestaltet. Wie man aus den spezifischen Drehungen entnehmen kann, ist Triphenylmethylaminocampher sowohl in Benzol, als auch in Aceton schwach links-drehend.

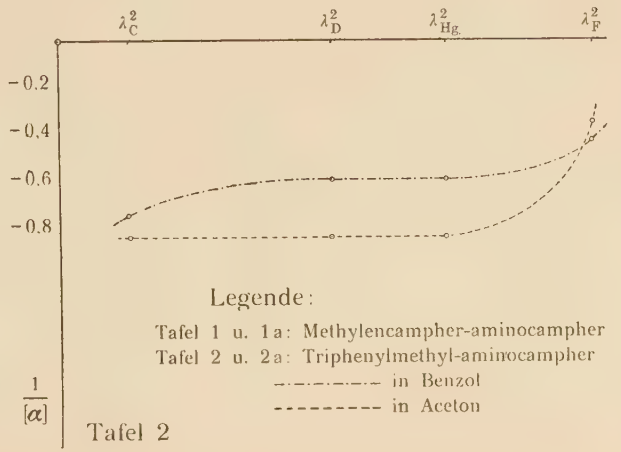
Dass bei der optischen Untersuchung das Lösungsmittel eine nicht unbeträchtliche Rolle spielt[2]), ergeben die gefundenen Werte $(\alpha)_n$ und $\frac{1}{(\alpha)_n}$ und die daraus gebildeten Kurven über λ_n und λ_n^2 für Triphenylmethylaminocampher in Benzol und Aceton (Tafel 2a und 2). Damit in Zusammenhang stehen auch die resultierenden grossen Schwankungen des Dispersionsquotienten $\frac{(\alpha)_F}{(\alpha)_C}$, der charakteristischen Wellenlänge λ_α und des Wertes für λ_0^2 (vgl. Tabelle). Über eine einheitliche Wirkung des Lösungsmittels konnte bis jetzt, trotz reichem Beobachtungsmaterial, noch keine gültige Schlussfolgerung gefunden werden.

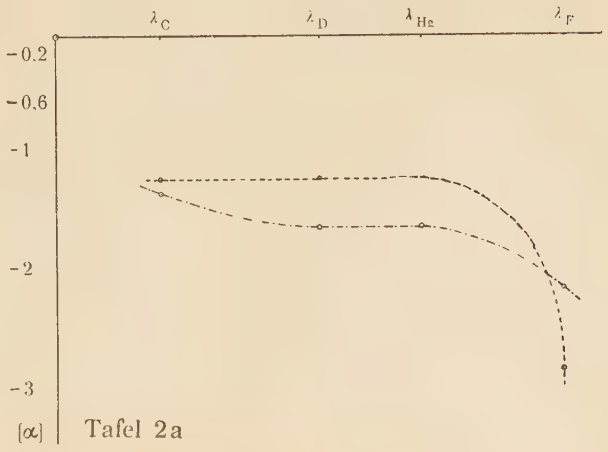
---

[1]) Ann. **369**, 311 (1909). [2]) Ann. **420**, 21 (1919).


Tafel 1
1/[α]
120
100
80
60
40
20
46
λ²C
43.07
40
λ²D
34.7
30
λ²Hg
29.8
λ²F
23.6


[α]
Tafel 1a
200
180
160
140
120
100
80
700
λC
656.3
λD
589.3
λHg
546.3
λF
486.3


λ²C
λ²D
λ²Hg
λ²F
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
Legende:
Tafel 1 u. 1a: Methylencampher-aminocampher
Tafel 2 u. 2a: Triphenylmethyl-aminocampher
in Benzol
in Aceton
1/[α]
Tafel 2


λC
λD
λHg
λF
-0.2
-0.6
-1
-2
-3
[α]
Tafel 2a

Wie bereits erwähnt, ist Methylencampher-aminocampher als eine normale optisch-aktive Substanz zu betrachten. Da dieser Körper auch als ein Derivat des Methylencamphers aufgefasst werden kann, so müssen die charakteristischen Konstanten, die jeder homologen Reihe eigen sind, auch hier mit denjenigen der Methylencampher-abkömmlinge übereinstimmen, was auch in vorliegendem Falle zutrifft.

Im Mittel beträgt der Dispersionsquotient $\frac{(\alpha)_F}{(\alpha)_C}$

für die homologe Reihe der Methylencampherderivate[1]) . 2,31
für Methylencampher-aminocampher 2,33

Der Mittelwert von λ_α beträgt

für die homologe Methylencampherreihe[2]) . . . . . 598,0 $\mu\mu$
für Methylencampher-aminocampher . . . . . 597,5 $\mu\mu$

Auf den von *Rupe* gefundenen Zusammenhang zwischen Dispersionsquotient $\frac{(\alpha)_F}{(\alpha)_C}$ und charakteristischer Wellenlänge λ_α, der sich auch im Verlauf der gleich zu erwähnenden Kurve kundgibt, möchte ich an dieser Stelle nicht näher eintreten. Ich verweise auf die diesbezügliche Literaturstelle[3]).

Auf Tafel 1a bilden die Wellenlängen die Ordinaten, die Werte der spezifischen Drehung $(\alpha)_n$ die Abszissen. Die daraus resultierende Kurve kann wieder als normal ausgesprochen werden, die abgelesenen Werte liegen auf einer Hyperbel[4]).

Ein typisches Gegenbild dazu liefert die Kurve (Tafel 2a) des Triphenylmethyl-aminocamphers.

---

[1]) Ann. **409**, 334–336 und Tabelle 13, 353 (1915).
[2]) loc. cit.
[3]) Ann. **409**, 353 (1915).
[4]) Ann. **420**, 1 (1919).

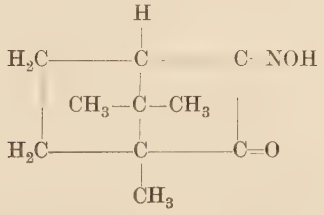
Experimenteller Teil.

1. Kapitel: Ausgangsprodukte.

Aminocampher.

Aminocampher wird dargestellt durch Reduktion des Isonitrosocamphers, weshalb auch die Darstellung dieses Körpers hier kurz erwähnt sei.

A. Isonitrosocampher.



Isonitrosocampher ist zuerst von *Claisen* und *Manasse* erhalten worden[1]). *L. Basch*[2]) hat das Verfahren weiter ausgearbeitet und verbessert.

Danach werden 102 gr Campher in einem geräumigen Rundkolben in 500 cm³ absolutem Äther gelöst. Hierzu gibt man 15,2 gr feingepulvertes Natrium (durch kräftiges Schütteln in siedendem Toluol ist Natrium leicht feinkörnig zu erhalten) in den Kolben, welcher von

[1]) Ber. **22**, 530 (1889). Ann. **274**, 73 (1893).

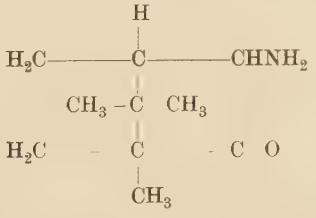
[2]) *L. Basch*, Diss. Basel (1903).

Zusammenstellung der Polarisationen.

Substanz	Lösungsmittel	Rohr in dm	d_4^{20}	$(\alpha)_C^{20}$	$(\alpha)_D^{20}$	$(\alpha)_{Hg}^{20}$	$(\alpha)_F^{20}$	$\frac{(\alpha)_F^{20}}{(\alpha)_C^{20}}$	$\frac{(\alpha)_F^{20} - (\alpha)_C^{20}}{(\alpha)_F^{20}}$	λ_α	λ_o^2	$\lambda_\alpha \cdot \lambda_o$
Methylencampher-aminocampher .	Benzol	0,5	0,8914	+ 90,51°	+ 121,80°	+ 151,7°	+ 211,4°	2,33	120,89	597,5	0,0899	179,1
Triphenylmethyl-aminocampher .	Benzol	1	0,9001	− 1,34°	− 1,68°	− 1,68°	− 2,13°	− 1,58	− 0,79	727,6	− 0,1985	—
Triphenylmethyl-aminocampher .	Aceton	1	0,8194	− 1,23°	− 1,23°	− 1,23°	− 2,88°	− 2,33	− 1,65	∞	0,0545	—

aussen durch Eiswasser gut gekühlt wird. Die bei dieser Temperatur nur langsam vor sich gehende Reaktion wird durch öfteres Schütteln unterstützt. Eine richtige Kühlung ist sehr wichtig (im Sommer ist Kältemischung erforderlich), da sich neben dem zu bildenden Natriumcampher immer durch den im Status nasc. entstehenden Wasserstoff Borneol bildet, wodurch dieses Nebenprodukt erheblich unterdrückt werden kann. Sobald alles Natrium reagiert hat — was in diesem Falle längere Zeit beansprucht —, gibt man anfangs tropfenweise, noch immer unter sehr guter Kühlung und kräftigem Schütteln, 70 gr Äthylnitrit[1]) zu, welches gegenüber dem von *Claisen* angewendeten Amylnitrit den Vorzug hat, den Isonitrosocampher weniger zu verunreinigen und dadurch auch eine bessere Ausbeute zu liefern. Nach ca. 20 Minuten ist die Reaktion beendet. Die Mischung, in welcher sich ein Teil des Natrium-Nitrosocamphers fest abgeschieden hat, wird noch einige Stunden stehen gelassen. Hierauf versetzt man mit Eiswasser, worin sich das Natriumsalz mit rotgelber Farbe löst. Nachdem die getrennte wässerige Lösung, zur Entfernung von noch unverändertem Campher und entstandenem Borneol, noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt und schliesslich der gelöste Äther durch einen Luftstrom verjagt wurde, versetzt man so lange mit verdünnter Essigsäure, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Der kristallinische, gewöhnlich etwas ins gelbliche gefärbte Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und ist zur Reduktion zu Aminocampher so rein genug. Ausbeute 50—55%. Smp. 153—154°.

B. Aminocampher.



Dieser wird durch Reduktion des Isonitrosocamphers erhalten. *Claisen* und *Manasse*[2]) verwenden Zinkstaub bei Gegenwart von verdünnter Mineralsäure oder Essigsäure. Nach dieser Vorschrift stellte ich zuerst meinen Aminocampher her, allein die Operation erschien

[1]) Ann. **253**, 251 (1889).
[2]) Ber. **26**, Ref. 312 (1893).

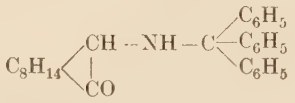
mir als eine langwierige, das Ausäthern eine mühsame und zudem verlustreiche. Aus 34 gr Isonitrosocampher wurden nur 14 gr Aminocampher erhalten (45,1% der Theorie).

Bedeutend besser als diese sonst sehr empfohlene Methode verlief die Reduktion in alkalischer Lösung nach *Duden* und *Pritzkow*[1]).

Danach werden 100 gr Isonitrosocampher in 400 cm³ Natronlauge 1 : 3 und 400 cm³ Wasser gelöst. Die klare Lösung versetzt man nach und nach mit 120 gr Zinkstaub, wobei die Temperatur auf 50—60° steigt. Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet und Aminocampher als dicke Ölschicht auf der entfärbten Lösung abgeschieden. Man verdünnt mit etwas Wasser und zieht die Reaktionsmasse mit samt dem Zinkschlamm im Scheidetrichter 2—3mal mit Äther aus. Die Ätherlösung wird über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die Base als schwach gelb gefärbtes, leicht erstarrendes Öl von eigentümlich fischartigem Geruch. Ausbeute 80—85 gr (90% der Theorie). Sdp. 245°.

2. Kapitel: Derivate des Aminocamphers.

Triphenylmethyl-aminocampher.



Dieser Körper wurde dargestellt durch Kondensation des Aminocamphers mit Triphenylchlormethan.

a) Schmelze. 3,3 gr frisch[2]) dargestellter Aminocampher und 2,7 gr Triphenylchlormethan[3]) werden innig gemischt und langsam erhitzt im Schwefelsäurebad. Bei 100—130° tritt eine deutliche Salzsäureabspaltung ein. Das Produkt schmilzt zuerst und wird dann wieder fest. Die dabei entstehende braungelbe Masse wird in salzsäurehaltigem Wasser gewaschen. Mit Alkohol angerieben fällt das Produkt bereits kristallinisch aus und durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den Triphenylmethyl-aminocampher in reinen weissen Kriställchen vom Smp. 153—154°. Die Ausbeute schien nicht besonders gut, so dass der Versuch in Pyridin ausgeführt wurde.

[1]) Ber. **32**, 1538 (1899); Ann. **307**, 207 (1899).
[2]) Ber. **32**, 1539 (1899); Ann. **307**, 209 (1899).
[3]) Ber. **33**, 3144 (1900).

b) In Pyridin. 1,6 gr frisch dargestellter Aminocampher werden in der 1½fachen Menge 1,2 gr Pyridin gelöst. Dazu trägt man portionenweise 2,7 gr Triphenylchlormethan ein. Die hellgelbe Flüssigkeit wird dunkelbraun und klebrig. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen scheiden sich bereits vereinzelte kleine Kriställchen aus. Setzt man Wasser dazu, so tritt reichlicher kristallinischer Niederschlag auf. In einer Reibschale wäscht man mit salzsäurehaltigem Wasser, nutscht ab und reinigt tüchtig mit destilliertem Wasser. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man wiederum die rein weissen Kriställchen vom Smp. 153—154°. Aus Benzol erhält man den Körper in kleinen aber gut ausgebildeten Pentagondodekaëdern $\pi(hOk)$ und aus Aceton in Tafeln. Ausbeute 2,4 gr (58% der Theorie).

0,2172 gr Subst. gaben 0,7 cm³ N_2 (17°, 729 mm)

$C_{29}H_{31}ON$ Ber. N 3,42%
Gef. „ 3,56%

Polarisation des Triphenylmethyl-aminocamphers in Benzol:

$p = 9{,}90\,\%$ $d_4^{20} = 0{,}9001$ Rohr = 1 dm

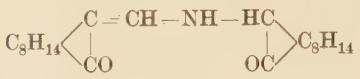
	C	D	Hg	F
α_{20}	− 0,12°	− 0,15°	− 0,15°	− 0,19°
$(\alpha)_{20}$	− 1,34°	− 1,68°	− 1,68°	− 2,13°
$\frac{1}{(\alpha)_{20}}$	− 0,74°	− 0,59°	− 0,59°	− 0,46°

in Aceton:

$p = 8{,}88\,\%$ $d_4^{20} = 0{,}8194$ Rohr = 1 dm

	C	D	Hg	F
α	− 0,09°	− 0,09°	− 0,09°	− 0,21°
$(\alpha)_{20}$	− 1,23°	− 1,23°	− 1,23°	− 2,88°
$\frac{1}{(\alpha)_{20}}$	− 0,81°	− 0.81°	− 0,81°	− 0,34°

Methylencampher-aminocampher.



Dieser Körper wurde dargestellt durch Kondensation des Aminocamphers mit Oxymethylencampher.

a) Schmelze. 16,7 gr frisch dargestellter Aminocampher und 18 gr frisch destillierter Oxymethylencampher werden in einem grossen Reagensglas innig gemischt und auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen, wobei eine deutliche Wasserabspaltung wahrzunehmen ist. Die Schmelze wird vorerst dickflüssig und bald darauf hart. Eine kleine Probe wird in Alkohol gelöst und mit Ferrichlorid versetzt. Tritt keine Violettfärbung auf, herrührend von Oxymethylencampher, so ist dies ein Beweis, dass die Reaktion beendet ist. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Das harte Produkt wird aus dem Glase herausgekratzt und mit reiner Salzsäure 1 : 3 in einem Mörser verrieben, wodurch es gleichmässig hellgelb und flockig wird. Man nutscht ab und wäscht mit reinem Wasser, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung oder Trübung mehr erkennen lässt. Ausbeute Rohprodukt 28 gr (85% der Theorie).

b) In Eisessig. 8,3 gr frisch destillierter Aminocampher und 9 gr frisch destillierter Oxymethylencampher werden in wenig Eisessig gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Die Masse wird sirupös und gelbrot. Man giesst auf Eiswasser, wobei der neu entstandene Körper in flockigen und fleischfarbigen Klumpen ausfällt, die sich durch Behandlung mit reiner Salzsäure 1 : 3 bald zu weissen Flocken auflösen. Während dem Abnutschen wird wiederum mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in schwach gelb gefärbten feinen Blättchen, die bei ca. 160° gelb werden und bei 228—229° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 6,5 gr (39% der Theorie).

0,1278 gr Subst. gaben 5,2 cm^3 N_2 (23°, 740 mm)

$C_{21}H_{31}O_2N$ Ber. N 4,25%

Gef. „ 4,40%

Polarisation des Methylencampher-aminocamphers in Benzol:

$p = 9{,}89\%$ $d_4^{20} = 0{,}8914$ Rohr = 0,5 dm

	C	D	Hg	F
α	+ 3,99°	+ 5,37°	+ 6,69°	+ 9,32°
$(\alpha)_{20}$	90,51°	121,8°	151,7°	211,4°
$\frac{1}{(\alpha)_{20}}$	0,011°	0,0082°	0,0065°	0,0047°

Zusammenstellung der Resultate.

I. Teil.

1. Kapitel: Ausgangsprodukte.
   1. Darstellung des Oxymethylencamphers nach *M. Seiberth*, nebst Versuchen zur Verbesserung dieses Verfahrens.
   2. Darstellung des Camphylcarbinols nach *Takagi* und *Akermann*.
   3. Darstellung des Methylencamphers nach *Kussmaul*.

2. Kapitel: Derivate des Camphylcarbinols.
   4. p-Nitro-benzoylcamphylcarbinol.
   5. p-Amido-benzoylcamphylcarbinol.
   6. p-Amido-benzoylcamphylcarbinolchlorhydrat.

3. Kapitel: Derivate des Methylencamphers.
   7. Di(Methylcampher)-hydroxylamin.
   8. Di(Methylcampher)-hydroxylaminchlorhydrat.
   9. Di(Methylcampher)-hydroxylamin-Oxalat.
   10. Nebenprodukt bei der Darstellung des Di(Methylcampher)-hydroxylamins.
   11. Reduktionsprodukt des Di(Methylcampher)-hydroxylamins: Di-(Methylcampher)-amin.
   12. Di(Methylcampher)-aminchlorhydrat.
   13. Di(Methylcampher)-aminoxalat.
   14. Oxydation des Di(Methylcampher)-hydroxylamins mit Ferrichlorid ergab durch gleichzeitige Hydrolyse zwei Spaltprodukte, die selbst noch weiter oxydiert wurden:
   15. Polymerisationsprodukt.
   16. Oxymethylencampher.
   17. Nachweis über die oxydierende Einwirkung des Ferrichlorids auf Oxymethylencampher.
   18. N-Chlorid (Chlorierung des Di(Methylcampher)-hydroxylamins).
   19. Methylencampher und Phenylhydrazin.
   20. Methylencampher und p-Br-Phenylhydrazin.
   21. Methylencampher und Semicarbazid.
   22. Methylencampher und Jod.

II. Teil.

Optischer Teil.

23. Polarisation des Methylencampher-aminocamphers in Benzol.
24. Polarisation des Triphenylmethylaminocamphers
    a) in Benzol,
    b) in Aceton.

Experimenteller Teil.

1. Kapitel: Ausgangsprodukte.
    25. Darstellung des Isonitrosocamphers nach *L. Basch.*
    26. Darstellung des Aminocamphers nach *Duden* und *Pritzkow.*

2. Kapitel: Derivate des Aminocamphers.
    27. Triphenylmethylaminocampher
        a) Schmelzverfahren,
        b) in Pyridin.
    28. Methylencampher-aminocampher
        a) Schmelzverfahren,
        b) in Eisessig.

VITA.

Am 21. März 1893 wurde ich, Hans Schmid, in Basel geboren als Sohn des Hans Schmid, Dr. phil., Chemiker von Thalwil (Kt. Zürich) und seiner Gattin Julia geb. Volkart.

In Basel besuchte ich die Primarschule, die Untere und Obere Realschule und in Zürich während einem Jahr (1911–1912) die Privatschule, Institut Minerva. Im Herbst 1912 kehrte ich wieder nach Basel zurück und bestand im Oktober 1913 an der hiesigen Obern Realschule die Maturitätsprüfung.

Alsdann widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Vorerst während zwei Semestern arbeitete ich in der analytisch-chemischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. F. P. Treadwell. Mit Ausbruch des Krieges im August 1914 wurde ich zum aktiven Militärdienst aufgeboten, so dass ich meine Studien erst im Wintersemester 1915/16 wieder aufnehmen konnte. In der folgenden Zeit, während welcher ich noch öfters wegen Militärdienst von der Hochschule beurlaubt werden musste, arbeitete ich im organischen Laboratorium unter Herrn Prof. Dr. H. Staudinger; im technisch-chemischen Laboratorium bei den Herren Professoren Cérésole, Bosshard und Fierz und in der physikalisch- und elektrochemischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Baur. Im Herbst 1917 bestand ich die 1. Vordiplomprüfung und erhielt im Frühjahr 1919 das Abgangszeugnis.

Im April desselben Jahres wurde ich an der Universität Basel immatrikuliert, um meine Studien fortzusetzen und trat sogleich in die unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* stehende organische Abteilung ein. Nach abgelegtem 2. Vorexamen (Nov. 1919) begann ich im Januar 1920 auf Anregung und unter Anweisung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe den experimentellen Teil der vorliegenden Promotionsarbeit, die ich im Dezember 1921 abschloss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Zürich:

J. Barbieri, E. Baur, E. Bosshard, M. Cérésole, R. Eder, E. Ermatinger, A. Grete, U. Grubenmann, F. Heinemann, P. Jaccard, C. Keller, W. Kummer, E. Misslin, E. Ott, A. Piccard, J. Platter, O. Roth, F. Rudio, A. Schweitzer, H. Staudinger, F. P. Treadwell, W. D. Treadwell, P. Weiss, E. Winterstein;

in Basel:

A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, H. Veillon, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus, in besonderem Masse meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für das mir während meiner ganzen Basler Studienzeit erwiesene Wohlwollen.